

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE  
DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS  
QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS DOCTORAL



\* 5 3 0 9 5 6 6 6 1 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS  
POLI(ETER-UREAS) PARA PROCESOS DE  
REACCION E INYECCION SIMULTANEAS (RIM)

D. Angel Marcos Fernández

Director: Dr. D. Luis González Hernández  
Investigador C.S.I.C.

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (C.S.I.C.)

U.E.I. TECNOLOGIA DE CAUCHO

MADRID, 1992

El presente trabajo de doctorado ha sido realizado en la U.E.I. de Caucho, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Dr. D. Luis González Hernández, a quién quiero expresar mi agradecimiento.

Deseo expresar mi agradecimiento a todos los compañeros de la Unidad de Caucho, que en mayor o menor medida han participado en este trabajo, por su apoyo y ayuda en todo momento.

---

## INDICE GENERAL

---

<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
2.1 PURIFICACION Y CARACTERIZACION DE PRODUCTOS	18
2.2 SINTESIS DE LOS POLIMEROS	27
2.3 CARACTERIZACION DE POLIMEROS	36
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	
3.1 MICRODUREZA	42
3.2 VISCOSIDAD	45
3.3 DENSIDAD	53
3.4 COMPORTAMIENTO FRENTE A LIQUIDOS	56
3.5 DIFRACCION DE RAYOS-X (WAXS)	59
3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	62
3.7 PROPIEDADES DINAMICAS	95
3.8 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	110
3.9 PROPIEDADES MECANICAS	128
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>138</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>141</b>

---

## 1. INTRODUCCION

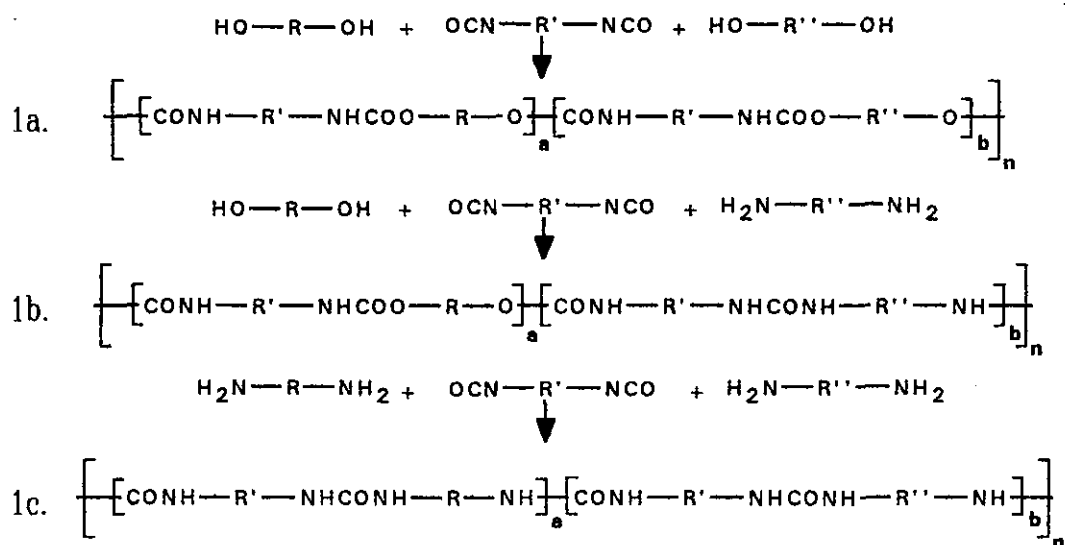
---

Los poliuretanos lineales son copolímeros de bloque del tipo  $(AB)_n$  que constan de segmentos rígidos y flexibles alternantes. Aunque la reacción de formación de uretanos se conocía desde mediados del siglo pasado<sup>1</sup>, fue O. Bayer en 1937 el primero que utilizó esta síntesis para producir poliuretanos, patentando la tecnología básica de estos compuestos<sup>2,3</sup>. Estos polímeros se preparan por un proceso de adición nucleófila entre un diisocianato y un monómero de cadena larga y otro monómero de cadena corta, este último llamado extendedor de cadena. Los segmentos blandos proceden de oligómeros  $\alpha,\omega$ -hidroxiterminados que poseen cadenas flexibles de material ovillable-alineable de baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), como poliéteres, poliésteres, polialquilos o polisiloxanos alifáticos. Su peso molecular está comprendido entre 600 y 5000, normalmente entre 1000 y 3000. Los segmentos duros proceden de oligómeros de uretano formados por reacción entre el diisocianato, comúnmente aromático, y dioles de bajo peso molecular, altamente polares (que suministran la atracción molecular), conectados a los segmentos blandos a través de enlaces uretano (**fig.1a**). Los segmentos blandos constituyen normalmente entre el 50 y el 70% del peso total del polímero, aunque en algunos tipos, caso de fibras, pueden llegar al 90%<sup>4,5</sup>.

En los poli(uretano/ureas), el segmento duro está formado por oligómeros de urea de diisocianato y diaminas aromáticas (alifáticas en fibras) conectados por enlaces uretano a los segmentos blandos (**fig.1b**).

En las poliureas, los segmentos duros son oligómeros de urea, y el segmento blando oligómeros de cadena larga terminados en grupos amina, por lo que los

segmentos están conectados por enlaces urea (fig.1c).



**Figura 1. Unidades de repetición en poliuretano (1a), poli(uretano-urea) (1b) y poliurea (1c).**

Todos estos polímeros tienen, en general, alto módulo de Young y alta elongación a rotura, así como una excelente resistencia al desgaste, al desgarro y a los disolventes, aunque sus propiedades pueden variar mucho, obteniéndose desde elastómeros blandos a plásticos rígidos, gracias a la versatilidad que ofrece su síntesis, en la que podemos variar el tipo de macromonómero y su longitud, el tipo de isocianato, el tipo de extendedor, y las composiciones relativas de cada uno de ellos en el polímero, lo que ha llevado a decir que con ellos se pueda llegar a fabricar el polímero a medida<sup>6</sup>.

Estos polímeros se pueden preparar, tanto en masa como en disolución, en un



solo paso, dando lugar a una estructura aleatoria, o en dos pasos, con una prepolimerización entre el oligómero de cadena larga y el diisocianato, añadiendo posteriormente el extendedor de cadena, lo que da lugar a segmentos duros de mayor longitud.

Los poliésteres fueron los primeros monómeros de cadena larga en ser usados en la fabricación de poliuretanos. Posteriormente aparecieron en 1956-1957, en E.E.U.U., los poliéteres, empleados principalmente en la fabricación de espumas flexibles, mercado del que desplazaron completamente a los poliésteres<sup>7</sup>. En la actualidad se usan multitud de monómeros de cadena larga, como polialquilos (derivados del polibutadieno<sup>8-13</sup> y del poliisopreno<sup>14,15</sup> (saturados e insaturados), del poliisobutileno<sup>16</sup>, y del caucho natural<sup>17</sup>), polisiloxanos alifáticos<sup>18-21</sup>, policarbonatos<sup>22,23</sup>, etc., y copolímeros<sup>24</sup>.

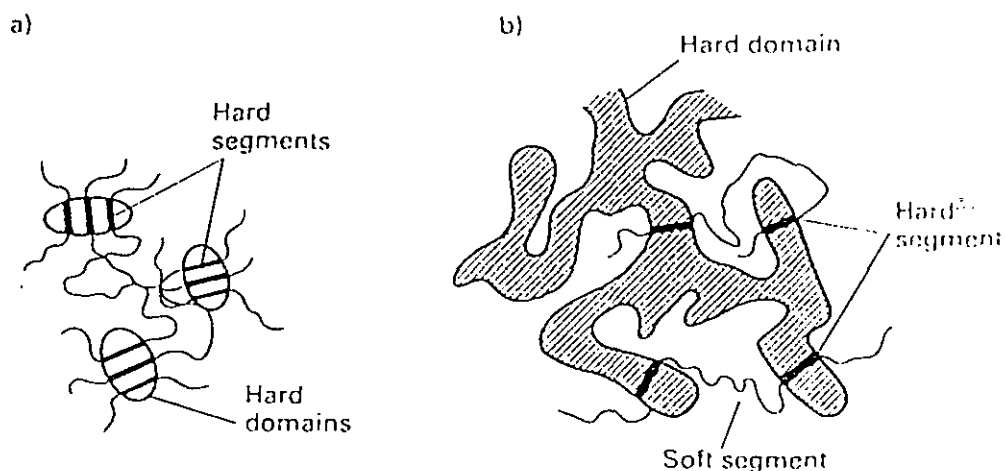
El principal isocianato usado hasta finales de los 80 ha sido el toluendiisocianato (TDI), mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6, aunque en la actualidad está siendo sustituido por el 4,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI), menos volátil y de menor toxicidad. Existen también en el mercado diisocianatos alifáticos como el hexametileno diisocianato (HMDI), isoforona diisocianato (IPDI), así como una gran variedad de triisocianatos.

Los extendedores de cadena más utilizados son, en poliuretanos, el butanodiol (BD), y en poli(uretano-ureas) y poliureas, la dietiltoluendiamina (DETDA), aunque la variedad de productos es extensísima, y siguen apareciendo en el mercado nuevos

extendedores con características que mejoran ciertos aspectos, como por ejemplo el 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-difenilmetano(MOCA) y el 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato difenilo (DCB), con cloros como sustituyentes, y extendedores con fósforo<sup>25</sup>, para mejorar la resistencia a la llama<sup>26</sup>, o extendedores fluorados para mejorar la resistencia a ambientes marinos<sup>27</sup>.

En general, estos polímeros tienen excelentes propiedades mecánicas, directamente relacionadas con su morfología en dos fases, es decir, con el grado de microseparación de fases en dominios de segmentos duros y blandos (fig.2). El primero en sugerir la existencia de esta morfología en estos polímeros fue Cooper<sup>28</sup> en 1966, al compararlos con los copolímeros tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS). Los dominios o agregados de segmentos duros termolábiles, entrecruzan la matriz por fuerzas físicas, siendo estos entrecruzamientos (más propiamente, volúmenes de entrecruzamiento con alta funcionalidad) el resultado de la segregación, la cristalización del segmento duro y la formación de enlaces de hidrógeno. Estas interacciones controlan la movilidad molecular en la región de bajas temperaturas y la estabilidad del entrecruzamiento en la región de altas temperaturas<sup>29</sup>. Las propiedades de estos polímeros mejoran cuando mejora la separación de fases<sup>30</sup>.

La copolimerización en un proceso RIM (Reaction Injection Moulding o proceso de moldeo por inyección y reacción simultáneas) es una copolimerización en masa. Una copolimerización lineal en masa es equivalente a un congelado termodinámico, el paso de monómeros en fase homogénea, a una mezcla inestable de copolímeros y



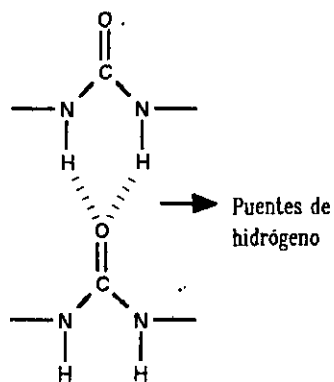
**Figura 2. Representación esquemática de la asociación de los segmentos duros en dominios. (a): con bajo contenido de segmento duro; (b): con alto contenido.**

homopolímeros, ahora en un espacio de dos fases, y que es detenida antes del equilibrio por una gelificación física debida a la microfase de segmentos duros que forman estos sistemas lineales, dando lugar a materiales con morfología de no-equilibrio. Esta morfología puede ser: fase continua blanda/fase dispersa dura, cocontinua (bicontinua o fases blanda y dura mutuamente continuas), o fase continua dura/fase dispersa blanda<sup>31,32</sup>.

Hay un fenómeno de competencia entre polimerización y separación de fases, que puede dar lugar a situaciones extremas, por un lado a una mezcla de fases separadas con pocos enlaces covalentes entre las mismas fases, y por otra parte a una red de copolímero de bloque con separación de microfases. En la práctica se forman materiales con estructuras intermedias.

Cuando se tiene la mezcla de monómeros, primero se produce una transición orden-desorden o transición de separación en microfases, en la cual las moléculas de monómero que están en masa homogénea (desorden) empiezan a agregarse para formar microestructuras de equilibrio (estado ordenado), debido a la competencia entre la entalpía y la entropía de micromezcla, y dependiendo de la composición, las microestructuras serán de una forma u otra. La polidispersidad en longitud de segmento duro y en peso molecular de los copolímeros de bloque segmentados significa que se forman microestructuras imperfectas en la transición, y por ello los materiales no están normalmente en equilibrio. Por esta razón, con el postcurado mejora la morfología, y como consecuencia las propiedades. Al mismo tiempo, el material se vuelve más móvil, por lo que la separación de fases continúa y cada tipo de segmento se difunde en su respectiva microfase. Un alto peso molecular de bloque conduce a una mejor separación; también la incompatibilidad química, que cualitativamente puede deducirse de la diferencia entre los parámetros de solubilidad, coadyuva a la separación de fases<sup>33</sup>.

El papel que juegan los puentes de hidrógeno (fig.3) es incierto; en algunos casos su rotura implica pérdida en las propiedades, en otros, su existencia o no, no supone diferencia. En todo caso no son una indispensable necesidad, ya que segmentos duros sin esa capacidad pueden formar dominios duros, si bien con propiedades inferiores. Cuando se dispone de una amina secundaria como extendedor de cadena, sólo se forman la mitad de puentes de hidrógeno que con una amina primaria; además, mientras que en las aminas primarias normalmente casi el 100% de los enlaces N-H



**Figura 3. Puentes de hidrógeno en los grupos urea.**

ser la causa primordial de la separación de fases, sí mejoran las propiedades físicas del material.

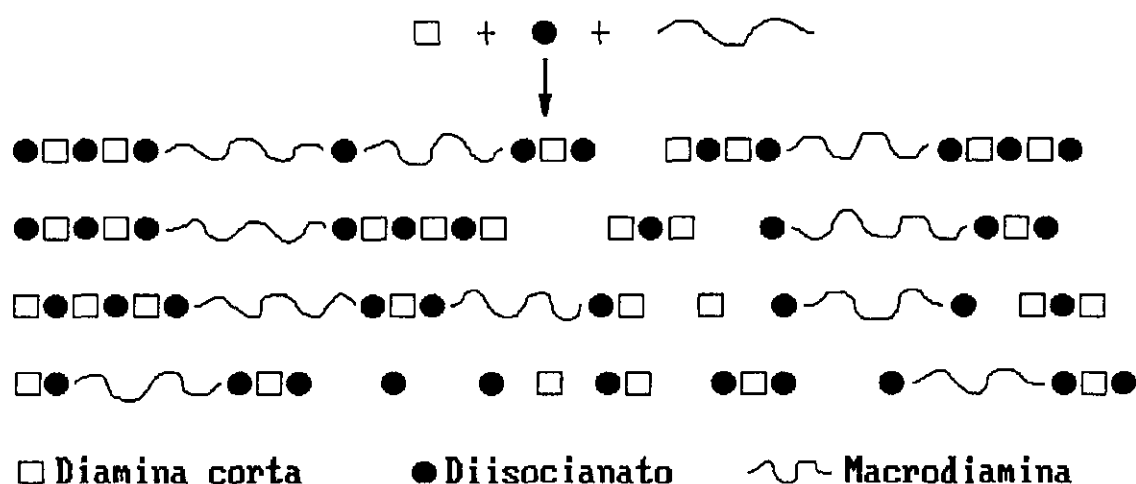
La separación de fases en las poliureas es superior a la que se produce en los poliuretanos, y no es atribuible a un aumento de su cristalinidad, sino a una mayor fuerza de separación de las microfases, justificable tanto por consideraciones termodinámicas como por la formación de puentes de hidrógeno (los grupos urea tienen gran afinidad por otros grupos urea debido a la alta simetría y a su capacidad para formar puentes de hidrógeno fuertes). Esto se traduce en mejores propiedades físicas en los sistemas de poliurea.

En cuanto al método de procesado, las poliureas se degradan rápidamente a la temperatura de flujo imposibilitando el trabajo con el material fundido. Por esta razón, el proceso RIM es el más adecuado para la obtención de poliureas. Durante este

proceso no se obtiene exactamente un copolímero de bloque segmentado, que se forma sólo en el caso de una reacción completa, puesto que en las condiciones indicadas de trabajo no se alcanza la conversión total.

En una poli(uretano-urea), a baja conversión, el sistema está formado por una mezcla de monómeros y secuencias cortas de segmento duro (la amina aromática reacciona aproximadamente 10 veces más rápido que el alcohol alifático con catalizador). A alta conversión, el material será una mezcla de poliol sin reaccionar, secuencias cortas de segmento duro y copolímeros de tri-, tetra-, ..., multibloques.

En una poliurea preparada con aminas alifáticas y aromáticas, la diferencia de reactividad es tan alta que, combinadas en un sistema RIM, y asumiendo un buen mezclado de los reactivos, la polimerización será esencialmente secuencial, la amina alifática reacciona primero, lo que permite una mejor separación de fases durante la reacción. A bajas conversiones la poliurea que se está formando está en presencia de monómeros aromáticos sin reaccionar, poliéter reaccionado en los extremos y secuencias cortas de segmento duro, pues la amina alifática tiene una velocidad de reacción unas 1000 veces superior a la aromática<sup>35,36</sup>. A altas conversiones, el material estará formado por una mezcla de monómero aromático sin reaccionar, secuencias de segmento duro y copolímeros de bloque de variadísima longitud (tri-, tetra-, ..., multibloques). Las poliureas RIM contienen a veces cantidades significativas de segmento duro libre, que es la causa de su fragilidad al desmoldear<sup>37</sup> (fig.4).



**Figura 4. Composición de un copolímero de bloque por reacción en masa.**

En la preparación de las poliureas según el proceso RIM la temperatura del molde varían desde 65°C hasta 135°C, en los sistemas convencionales se recomienda una temperatura superior para evitar la fragilidad al desmoldear y obtener las mejores propiedades posibles. Según se indica en la bibliografía<sup>8</sup>, a partir de una temperatura de moldeo superior a 130°C no se hace necesario el tratamiento de postcurado, aunque lo normal es efectuarlo porque tiene un efecto positivo en la separación de fases; durante el postcurado, el material adquiere mayor movilidad, se facilitan tanto la difusión de los segmentos hacia sus respectivas fases, como los encuentros de grupos reactivos libres, incrementándose los enlaces covalentes entre dominios. Con la mejor separación de fases el material se acerca a una morfología de equilibrio. Los postcurados se realizan a temperaturas entre 120°C y 160°C durante 1 hora. Algunas referencias de la literatura indican que a partir de 120°C no se mejoran mucho las

propiedades<sup>39,40</sup>.

Los tipos de materiales que se pueden fabricar con estos polímeros son: espumas, termoplásticos, cauchos, recubrimientos<sup>41,42</sup>, adhesivos<sup>17,43</sup>, membranas<sup>44,45</sup> y fibras<sup>46</sup>, tanto en estado puro como mezclados con otros polímeros<sup>47</sup>, con un campo de aplicaciones muy amplio, incluso en la medicina<sup>48-52</sup>.

Los poliuretanos fueron los primeros productos que encontraron un uso comercial amplio con el proceso RIM, aunque posteriormente también se ha adaptado a otras resinas, epoxi, nylon, poliéster, etc.<sup>53</sup>. Este proceso, presentado por primera vez en público en 1967 y cuyas primeras piezas comerciales fabricadas datan de 1974, es el resultado de la conjugación entre el sistema químico y el equipo de procesado. Es un método que permite la producción de piezas a altas velocidades, a partir de monómeros u oligómeros de baja viscosidad. La gran ventaja del proceso estriba en la facilidad de obtención de piezas grandes, complicadas y, a menudo, de fino espesor, ya que al entrar los reactivos en forma líquida, llenan el molde completamente y con rapidez, resultando unos tiempos de ciclo de moldeo cortos. Por esta razón se necesitan sistemas químicos altamente reactivos y equipo de mezclado por choque a alta presión. Sólo el empleo de máquinas de alta presión ha permitido el desarrollo comercial de la tecnología RIM, al mejorar la fase de mezcla de reactivos.

En el proceso RIM los reactivos se inyectan a velocidad elevada y temperatura moderada (unos 50°C) desde puntos opuestos en la cámara de mezclado (fig.5). De



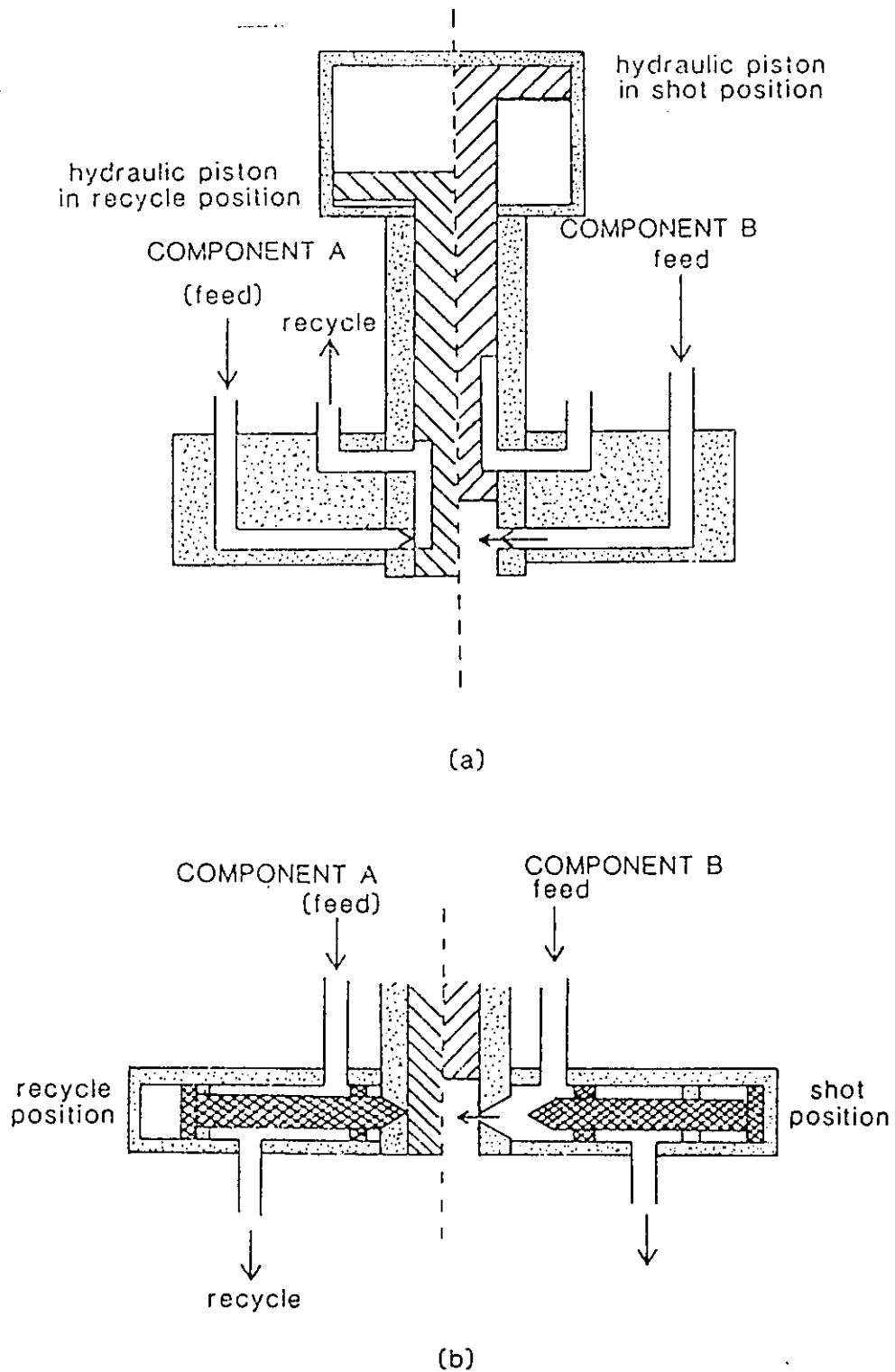


Figura 5. Diseños de dos mezcladores de alta presión. (a): Krauss-Mafei; (b): Henneke.

este modo se asegura la mezcla por choque en contracorriente (régimen turbulento) a alta presión<sup>54-58</sup>. Posteriormente, el molde se llena a baja presión, y es donde se completa la reacción que da lugar a la pieza. Para el moldeo de la misma, es necesario que exista un proceso de entrecruzamiento, o de separación de fases, o que tengan lugar ambos a la vez <sup>33,59</sup>.

Las principales ventajas del proceso RIM respecto a técnicas más tradicionales son:

- \* Viscosidad menor de los componentes con respecto al moldeo por inyección permitiendo que el llenado del molde se haga a baja presión .
- \* Menor consumo de energía e inversión de capital que en el moldeo por inyección.
- \* Ciclos de moldeo cortos.
- \* Posibilidad de incorporar agentes de desmoldeo internos, como el estearato de cinc solubilizado.

Los sistemas RIM han sufrido multitud de cambios desde su introducción.

La primera generación de sistemas RIM estaba constituido por un poliol, un di- o poliisocianato y un glicol extendedor de cadena. Para aumentar la velocidad de reacción, los polioles solían acabarse en sus extremos con óxido de etileno, y se usaba un catalizador. Aun así, los tiempos de moldeo eran largos. El producto final era un poliuretano.

En la segunda generación se sustituyó el glicol extendedor de cadena por una diamina aromática, primeramente DETDA (mezcla de 2,4 y 2,6-toluendiamina)<sup>60</sup>, que se convirtió en poco tiempo en el "standard" industrial, con lo que el tiempo de moldeo se redujo drásticamente. Al reaccionar con más velocidad, la masa de polímero gelificaba más rápidamente, por lo que tuvieron que desarrollarse máquinas con mayor velocidad de salida. El catalizador sigue siendo necesario para activar la reacción del polioliol y hacer efectiva la extensión de cadena antes que los segmentos duros de poliurea precipiten produciendo una mezcla polimérica con poca conectividad entre fases. El producto final es un poli(uretano/urea).

En 1981 se descubrió que los sistemas RIM basados enteramente en la reacción de aminas e isocianatos pueden ser procesados con éxito. Estos sistemas, que forman la nueva generación, están constituidos por poliéteres terminados en amina<sup>61,62</sup>, que sustituyen al polioliol y diaminas aromáticas extendedoras de cadena (las alifáticas no se usan porque su reactividad es demasiado alta), con lo que el isocianato, al reaccionar sólo con grupos amina, produce finalmente una poliurea. Las ventajas respecto a los anteriores sistemas son:

- \* No es necesario el uso de catalizadores, con lo que, además del ahorro económico se consiguen mejores propiedades en el producto final. Estas propiedades se verían afectadas negativamente por la presencia del catalizador, y en especial los que contienen metales, sobre todo en cuanto a procesos de envejecimiento, ya que éstos promueven la descomposición del material<sup>34,63,64</sup>.
- \* Tiempos de desmoldeo aún más cortos debido a la alta reactividad de los

grupos amina (se ha pasado de un tiempo total de ciclo de 3-7 min. en poliuretanos a 60-70 s en poliureas; los investigadores de Dow<sup>57</sup> han llegado a conseguir tiempos de desmoldeo de 5 s), y menor temperatura del molde, con el consiguiente ahorro energético.

- \* Mejor estabilidad térmica.

- \* Mejor resistencia a la hidrólisis, pues no existen grupos uretano menos estables que los grupos urea frente al agua.

- \* Se simplifica la incorporación de agentes de desmoldeo interno en los líquidos reactantes, ya que los carboxilatos de metal (estearato de cinc) se disuelven mejor en productos aminados. Además, los siloxanos que no se pueden usar en sistemas con catalizador tipo organometálico porque los inactivan, sí se pueden usar en estos sistemas. También es interesante señalar que estos agentes afectan menos a la reacción isocianato-amina que a la reacción isocianato-alcohol<sup>38,65,66</sup>.

Como estos sistemas son extremadamente rápidos (tiempo de gelificación de 1 a 2 s), se ha hecho necesario el diseño y construcción de máquinas con velocidad de salida aún mayor. Este es el principal obstáculo para la sustitución de las poli(uretano/ureas) por las poliureas en RIM, ya que los equipos existentes no tienen las velocidades de salida requeridas para fabricar piezas grandes. Para obtener poliureas con estas máquinas es necesario disminuir la velocidad de reacción del poliéter terminado en amina (p.e. alquilando las aminas o terminando los poliéteres en aminas aromáticas) o del extendedor, o bien emplear retardantes<sup>39,40,67</sup>.

Los tiempos cortos (10-15 s) y el alto grado de curado en molde, combinados con mejoras en desmoldeantes internos, permiten la automatización en la fabricación de poliureas, y como consecuencia, el aumento de productividad y reducción de costes.

Por sus características, la tecnología RIM se empleó desde su nacimiento, principalmente en la industria del automóvil. Con el desarrollo de los sistemas de poliurea se da un nuevo impulso a esta técnica. Su mayor resistencia a la temperatura permite soportar procesos de electrodeposición, además del pintado en línea. Las propiedades mecánicas de las poliureas, así como su estabilidad dimensional son superiores a las de los poliuretanos. Esto último y su compatibilidad con la mayoría de refuerzos (p. e. wollastonita, que reduce costes manteniendo la estabilidad dimensional<sup>67</sup>), principalmente con la fibra de vidrio (RRIM, Reinforced RIM o productos RIM reforzados) en porcentajes de hasta un 25% en peso, conduce a sus mejores características<sup>68</sup>. También es posible incorporar negros de carbono como agentes reforzantes, pues si bien estos disponen de grupos reactivos superficiales, no afectan de forma importante al proceso cinético<sup>68</sup>. Incluso se podrían añadir productos RIM reciclados<sup>69</sup>.

Con los sistemas de poliurea se pueden fabricar piezas de la carrocería de automóviles, cumpliendo las condiciones exigidas por los fabricantes de automóviles (el módulo de flexión, reforzados con fibra de vidrio<sup>33</sup>). Otras aplicaciones en la industria del automóvil son la fabricación de ventanillas encapsuladas o modulares<sup>48</sup>, y la fabricación del revestimiento interior del automóvil<sup>70</sup>. Esto ha permitido ampliar

el espectro de aplicaciones que anteriormente estaba centrado en salpicaderos, parachoques y piezas resistentes a los disolventes (por la insolubilidad que le comunican los grupos urea). En 1986 se desarrolló un nuevo concepto llamado RIM estructural (SRIM); el proceso consiste en la impregnación en el mismo molde de preformas de fibra de vidrio<sup>58,71</sup>. Al ser larga la fibra de vidrio, mejoran sus propiedades físicas frente a las piezas fabricadas con fibra corta.

En un estudio efectuado en 1987, los sistemas de poliurea se han revelado ser más competitivos que el acero y los termoplásticos ingenieriles en la fabricación de piezas de vehículos que necesiten una resistencia a la temperatura hasta de 200°C, para producciones de menos de 200.000 unidades por año. Además, el comportamiento de estos materiales es mucho mejor que el de los termoplásticos ingenieriles, pues el coeficiente de expansión térmica lineal es mucho menor, con lo cual los cambios dimensionales con la temperatura son menores. Del mismo modo, el proceso de calentamiento favorece la separación de fases y mejora las propiedades, mientras que en las aleaciones plásticas la separación de fases disminuye las propiedades<sup>72</sup>. Así pues, las mejores propiedades, los menores costes, y la automatización del proceso, han dado lugar a que la tecnología RIM haya penetrado y desarrollado ampliamente en el sector del automóvil. La gran influencia de este sector industrial, ha favorecido su introducción en otros mercados, tales como carcasas de ordenadores, composites de alto módulo, etc. (en Norteamérica, en 1975, el 100% de los productos fabricados por RIM estaban destinados a la industria del automóvil; este porcentaje era del 73% en 1985<sup>73</sup>), lo que permite augurar a estos materiales un gran desarrollo futuro.

Por todo ello, hoy son del mayor interés los estudios dirigidos a aumentar el conocimiento en este campo. Sin embargo, se han publicado pocos trabajos sobre síntesis y relación estructura-propiedades de estos sistemas de poliurea, centrándose sólo en los sistemas utilizados por la industria. El trabajo que aquí se presenta aporta el estudio sistemático sobre varias series de poliureas lineales con una química y unas condiciones de procesado definidas, en un rango de composición y variables, correlacionando las propiedades, con objeto de ampliar los sistemas comerciales actuales. La elección de nuestros sistemas se hizo tratando de maximizar en lo posible la separación de fases y estudiar cómo este fenómeno se refleja tanto en las propiedades térmicas como mecánicas del producto final.

---

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

---



## 2.1. PURIFICACION Y CARACTERIZACION DE PRODUCTOS

### Caracterización de los $\alpha,\omega$ -Bis(2-aminopropil)polietilenglicoles

Se determinó el peso molecular de tres poliéteres terminados en amina de distinta longitud de cadena.

El método empleado fue el siguiente:

Primero se secó el producto preparando una disolución en benceno al 30% en peso/volumen aproximadamente y destilando el benceno hasta aproximadamente el 60-70% (forma un azeótropo con el agua). A continuación se congeló la disolución y se liofilizó. Se secó a vacío durante 16 horas.

Se pesó una cantidad exacta del poliéter terminado en amina (entre 1 y 2,5 gr.), y se disolvió en 25 ml. de agua. Se valoró potenciométricamente con HCl 0,1N. La valoración se efectuó por triplicado. Como punto final se tomó el punto medio del salto de pH.

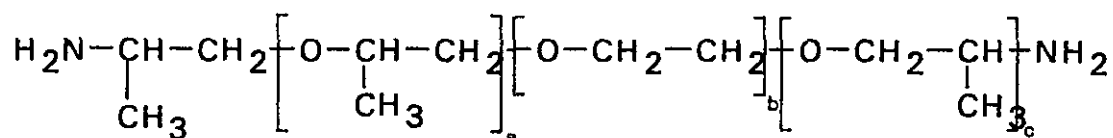
Los pesos moleculares calculados se muestran en la tabla I.

**Tabla I. Valoraciones de los poliéteres terminados en amina.**

<b>Poliéteres terminados en amina</b>	<b>Mn</b>
Jeffamine ED-600®	600
Jeffamine ED-900®	970
Jeffamine ED-2001®	2260

®Marca registrada de Texaco Inc.

La fórmula general de estos oligómeros es la siguiente:

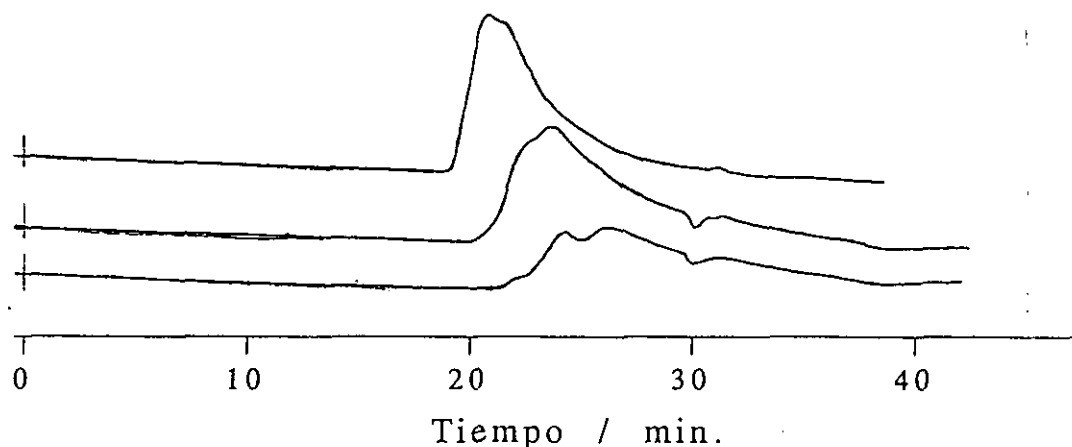


Los contenidos relativos de unidades etileno y propileno se calcularon a partir del espectro de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{Cl}_3\text{CD}$  de los oligómeros:

Poliéter terminado en amina	a	b	c
600	1,9	9,5	2
970	1,8	18,9	2
2260	1,5	50,2	2

Para evaluar de forma aproximada la distribución de pesos moleculares en las muestras, se realizó su cromatografía en fase inversa usando una columna C-18 con un tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$  y 12 cm. de longitud y una mezcla acetonitrilo/agua (90:10) como eluyente. En estas condiciones<sup>74</sup> se obtuvieron los picos correspondientes a las fracciones de más bajo peso molecular, registrándose las mismas series de picos para los tres oligómeros, y con similar intensidad, por lo que el efecto que puedan producir en las propiedades de los polímeros finales será la misma para los tres oligómeros.

Para completar el análisis cualitativo de la distribución se realizó la cromatografía por exclusión de geles (GPC) de las muestras, con THF como disolvente y un detector de índice de refracción (**fig.6**).



**Figura 6. Cromatogramas de los poliéteres de partida por GPC.**

Como era de esperar, los tiempos de retención disminuyen al aumentar la longitud del poliéter. Lo destacable es que en las tres muestras obtenemos varios picos, cada uno correspondiente a una fracción de peso molecular; esa heterogeneidad, sumada a la que de por sí se obtiene en la propia síntesis de los copolímeros<sup>75,76</sup>, se reflejará en sus propiedades.

Los oligómeros utilizados en la síntesis de los polímeros se secaron siguiendo el procedimiento anteriormente descrito y se guardaron en vacío hasta su empleo.

### **Purificación y caracterización del 4,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI)**

El producto de partida, suministrado por MERCK, es una mezcla de diisocianato y triisocianato, con una relación entre ellos de aproximadamente 65/35. Se purificó por doble destilación a presión reducida, recogiendo la fracción transparente que cristalizó al enfriar en un sólido blanco. Bp = 190°C (5 mmHg). Se guardó en vacío y en ausencia de luz hasta su utilización.

Se caracterizó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2250 (NCO, st), 2000-1600 (bandas de combinación de anillo aromático sustituido en *para*), 800 ( $\text{C}_{\text{ar.}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático sustituido en *para*).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm): 6,86 (d, 4H,  $J=8,5$  Hz, H-2, H-6, H-2', H-6'), 6,81 (d, 4H,  $J=8,5$  Hz, H-3, H-5, H-3', H-5'), 3,63 ppm (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

### **Purificación y caracterización del 2,4-toluen-diisocianato (TDI)**

El producto, suministrado por FLUKA, con una pureza superior al 98% se empleó directamente.

Se identificó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2900 ( $\text{C}_{\text{alif.}}$ -H, st), 2240 (NCO, st), 880, 860, 805 ( $\text{C}_{\text{ar.}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{Cl}_3\text{D}$ , ppm): 7,13 (d, 1H,  $J=8$  Hz, H-4), 6,85 (dd, 1H,  $J_1=8$  Hz,  $J_2=2,2$  Hz, H-5), 6,81 (d, 1H,  $J=2,2$  Hz, H-3).

### **Purificación y caracterización del 1,6-diisocianato-hexano (HMDI)**

El producto, suministrado por FLUKA, con una pureza superior al 99% se

empleó directamente.

Se identificó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2910, 2840 ( $\text{C}_{\text{alif.}}-\text{H}$ , st), 2240 (NCO, st), 1450 ( $\text{CH}_2$ ,  $\delta$ ), 780 ( $\text{CH}_2$ ,  $\gamma$ ).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{Cl}_3\text{D}$ , ppm): 3,31 (t, 4H,  $J=6,5$  Hz, H-1, H-1, H-6, H-6), 1,63 (m, 4H, H-2, H-2, H-5, H-5), 1,41 (m, 4H, H-3, H-3, H-4, H-4).

### Purificación y caracterización del 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-1-isocianato ciclohexano o isoforona diisocianato (IPDI)

El producto, suministrado por ALDRICH, con una pureza superior al 98% se usó directamente.

Se identificó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2900 ( $\text{C}_{\text{alif.}}-\text{H}$ , st), 2230 (NCO, st), 1445 ( $\text{CH}_2$ ,  $\delta$ ).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{Cl}_3\text{D}$ , ppm): el espectro de este producto resultó ser muy complicado, pudiéndose asignar solamente las señales 3,66 (tt, 1H,  $J_1=11,9$  Hz (correspondiente al acoplamiento  $\text{H}_{\text{ax.}}-\text{H}_{\text{ax.}}$ ),  $J_2=3,8$  Hz (correspondiente al acoplamiento  $\text{H}_{\text{ax.}}-\text{H}_{\text{ec.}}$ ), H-1) del isómero *cis*, 3,53 (con el mismo desdoblamiento y constantes de acoplamiento) del isómero *trans*, 1,87 (m, 2H, H-2, H-2) del isómero *trans*, y 1,81 (m, 2H, H-2, H-2) del isómero *cis*. Por la relación entre las integrales de las señales, los isómeros están en una proporción aproximada de 75/25 (*cis* / *trans*).

### Purificación y caracterización del óxido de tris(4-isocianato-fenil)fosfina (RF)

El producto, suministrado por BAYER, de nombre comercial Desmodur RF, es una disolución del triisocianato en  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  al 20% (p/v). Se destiló el disolvente obteniéndose un líquido viscoso de color marrón que se recristalizó en una mezcla de  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ /Hexano en presencia de carbón activo, que al enfriar proporcionó un precipitado blanco en forma de agujas. Tras secarlo, se mantuvo en vacío y en ausencia de luz hasta su utilización.

Se identificó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2240 (NCO, st), 1180 (P=O, st), 830 ( $\text{C}_{\text{ar.}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático sustituido en *para*).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{Cl}_3\text{D}$ , ppm): 7,12 (m, 12H).

#### Purificación y caracterización del 4,4'-diamino-difenilmetano (DDM)

El producto, suministrado por MERCK, se purificó por recristalización en agua destilada (unos 15 g/l) con carbono activo. El precipitado blanco en forma de copos que se obtiene se secó a vacío y se guardó también en vacío y en ausencia de luz hasta el momento en que se utilizó.

Se caracterizó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 3410, 3320 (N-H, st), 1620 ( $\text{NH}_2$ ,  $\delta$ ), 810 ( $\text{C}_{\text{ar.}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático sustituido en *para*).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ , ppm): 6,84 (d, 4H,  $J=8$  Hz, H-2, H-6, H-2', H-6'), 6,51 (d, 4H,  $J=8$  Hz, H-3, H-3', H-5, H-5'), 4,77 (s ancho,  $\text{NH}_2$ ), 3,75 (s,  $\text{CH}_2$ ).

#### Purificación y caracterización de la 4,4'-diamino-difenilsulfona (DDS)

El producto, suministrado por MERCK, se purificó por recristalización en agua destilada (unos 10 g/l) con carbón activo. Se obtiene un precipitado blanco que tras secar, se guardó en vacío y en ausencia de luz.

Se caracterizó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 3380, 3350, 3320, 3210 (N-H, st), 1270 ( $\text{SO}_2$ , st asim.), 1130 ( $\text{SO}_2$ , st sim.), 825 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático sustituido en *para*).

$^1\text{H}$  RMN (Acetona- $\text{d}_6$ , ppm): 7,58 (d, 4H,  $J=9$  Hz, H-2, H-2', H-6, H-6'), 6,72 (d, 4H,  $J=9$  Hz, H-3, H-5, H-3', H-5'), 5,38 (s ancho,  $\text{NH}_2$ ).

#### **Purificación y caracterización del 4,4'-diamino-difeniléter (DDE)**

El producto, suministrado por MERCK, se purificó por doble sublimación obteniéndose un sólido blanco-amarillento.  $T = 160^\circ\text{C}$  (0,025 mmHg). Se guardó a vacío y en ausencia de luz.

Se caracterizó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420, 3370, 3340, 3300, 3200 (N-H, st), 1215 (C-O, st), 820 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático sustituido en *para*).

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $\text{d}_6$ , ppm): 6,62 (d, 4H,  $J=9$  Hz, H-2, H-6, H-2', H-6'), 6,51 (d, 4H,  $J=9$  Hz, H-3, H-5, H-3', H-5'), 4,71 (s ancho,  $\text{NH}_2$ ).

#### **Purificación y caracterización de la 1,3-fenilendiamina (MPD)**

El producto, suministrado por MERCK, se purificó por destilación a presión reducida, recogiendo la fracción transparente que cristalizó al enfriar en un sólido blanco.  $\text{Bp} = 110^\circ\text{C}$  (2,5 mm Hg). Se guardó en vacío y en ausencia de luz hasta su

posterior utilización.

Se caracterizó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3360, 3300, 3190 (N-H, st), 830, 770, 675 ( $\text{C}_{\text{ar.}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático sustituido en *meta*).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{Cl}_3\text{D}$ , ppm): 6,95 (t, 1H,  $J=7,8$  Hz, H-5), 6,13 (dd, 2H,  $J_1=7,8$  Hz,  $J_2=2,2$  Hz, H-4, H-6), 6,03 (d, 1H,  $J=2,2$  Hz, H-2), 3,57 (s ancho,  $\text{NH}_2$ ).

#### Purificación y caracterización del 2,4-diamino-tolueno (TDA)

El producto, suministrado por FLUKA, se purificó por doble sublimación, obteniéndose un sólido blanco.  $T = 60^\circ\text{C}$  (0,025 mmHg). Se guardó en vacío y en ausencia de luz.

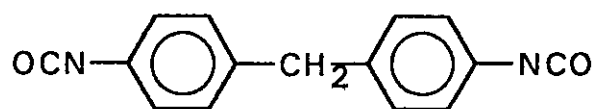
Se caracterizó por IR y  $^1\text{H}$  RMN.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420, 3330, 3280, 3180 (N-H, st), 2880, 2830 ( $\text{C}_{\text{alif.}}$ -H, st), 840, 790 ( $\text{C}_{\text{ar.}}$ -H,  $\delta$ , anillo aromático).

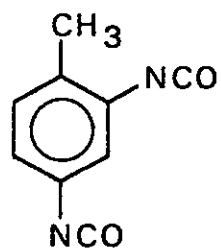
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ , ppm): 6,53 (d, 1H,  $J=7,5$  Hz, H-6), 5,87 (d, 1H,  $J=2,5$  Hz, H-3), 5,74 (dd, 1H,  $J_1=7,5$  Hz,  $J_2=2,5$  Hz, H-5), 4,43 (s ancho,  $\text{NH}_2$ ), 1,88 (s,  $\text{CH}_3$ ).

La estructura de todos estos productos se encuentra reflejada en la **figura 7**.

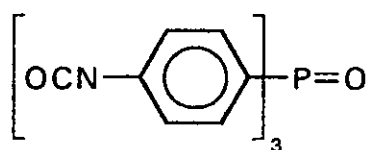




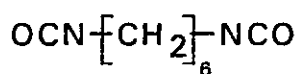
**MDI**



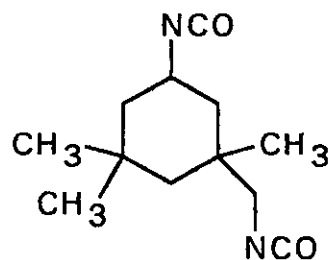
**TDI**



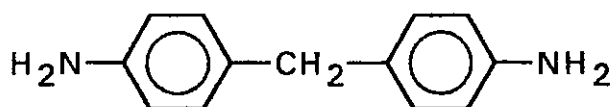
**RF**



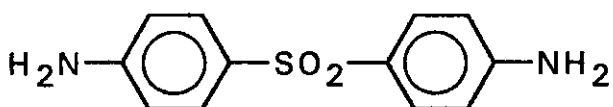
**HMDI**



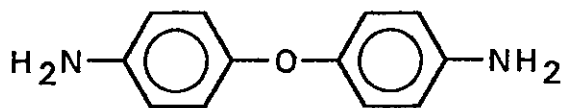
**IPDI**



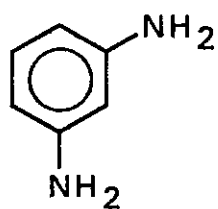
**DDM**



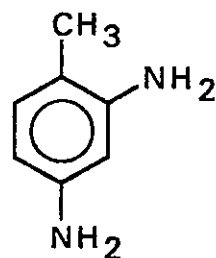
**DDS**



**DDE**



**MPD**



**TDA**

Figura 7. Estructura de los compuestos de partida.

## 2.2. SINTESIS DE LOS POLIMEROS

Con el fin de aproximarnos lo más posible a las condiciones del proceso RIM en la obtención de nuestros polímeros, se aplicó el siguiente procedimiento:

Se mezclaron, con agitación fuerte, una disolución del poliéter terminado en amina y la diamina aromática en benceno, con una disolución del diisocianato con la cantidad estequiométrica para que la relación isocianato/amina sea igual a 1. Tras agitar unos 10 segundos, se congeló la disolución y se liofilizó. Después de mantenerse en vacío 16 horas, el prepolímero, libre de disolvente, se moldeó en prensa para obtener una placa de polímero.

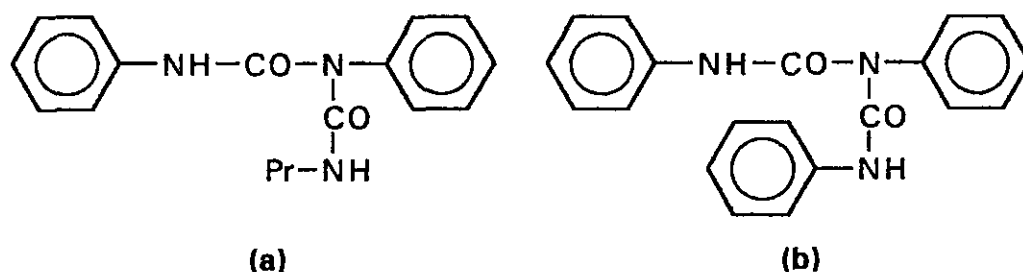
Se mantuvo el molde a una temperatura de 130°C durante 1 hora, tiempo suficiente para completar la reacción y realizar a la vez el postcurado en el mismo molde.

Las reacciones secundarias típicas de la formación de ureas son<sup>59,77,78</sup>:

- \* Formación de urea con restos de agua; una cuidadosa eliminación del agua evita esta reacción.
- \* Dimerización del isocianato para formar grupos uretidiona; no afecta a la reacción de polimerización porque puede reaccionar con grupos amina como el isocianato<sup>79</sup>.
- \* Trimerización del isocianato para formar grupos isocianuratos; esta reacción es irreversible, y sería un problema, pero para darse necesita la catálisis por base o metal<sup>80</sup> (p.e. acetato de Na o K con un fenol), de una triazina<sup>81</sup>, o de un

producto (p.e. alcoxialeno) con alta reactividad frente a dobles enlaces acumulados<sup>22</sup>, circunstancias que no se producen en nuestras condiciones de síntesis.

\* Formación de biuret, producto de la reacción entre urea e isocianato. Requiere una temperatura de al menos 100°C para formarse, disociándose a temperaturas más altas<sup>23</sup>. Unos modelos semejantes a los enlaces que se podrían formar en nuestros polímeros están representados en la **figura 8**. El biuret de tipo (a) se forma con los enlaces de urea entre el poliéter y el isocianato, y el de tipo (b) en los enlaces de urea de los segmentos duros. Los puntos de fusión de ambos modelos son de 115 y 150°C<sup>24</sup>, respectivamente, y a temperaturas superiores se disocian. A la temperatura en que se efectúan el moldeo, los biuret de tipo (a) se disocian y los de tipo (b) son estables. Estas consideraciones son cualitativas puesto que estos modelos pueden cristalizar, con lo que se produce una estabilidad adicional que no se daría en nuestros polímeros, en los que los enlaces biuret significarían puntos de entrecruzamiento



**Figura 8. Modelos de biurets.**

fijos; entonces los enlaces disociarían a temperaturas más bajas, pudiendo llegar en el caso del biuret tipo (b) a ser a temperaturas más bajas que la de moldeo en nuestro trabajo. Si bien, en las condiciones de moldeo elegidas no se formarían enlaces biuret, al ser la reacción en masa, posiblemente queden restos de isocianato libre, que con el tiempo darían lugar a enlaces biuret (a temperatura ambiente pueden formarse, aunque la cinética es muy lenta<sup>83,84</sup>), aunque el grado de entrecruzamiento que producirían sería muy bajo.

Las composiciones de los polímeros vienen dadas en el tanto por ciento de bloque duro, definido industrialmente como masa de isocianato y masa de extendedor divididos por la masa total. El tanto por ciento de bloque duro tiene un mínimo impuesto por los pesos moleculares de la poliéterdiamina, el diisocianato y el extendedor de cadena. Para que crezca el polímero, la relación molar amina/isocianato debe ser igual a 1, por lo que la relación molar de los monómeros debe cumplir:

$$1 : N : N-1$$

(poliéterdiamina : diisocianato : diamina extendidora)

Para que haya copolímero, debemos tener los 3 reactivos, luego:  $(N-1) > 0$ , y como

$$N = \frac{x \cdot \overline{Mn} + (100-x) \cdot M_{amina}}{(100-x) \cdot M_{isoc} + (100-x) \cdot M_{isoc}}$$

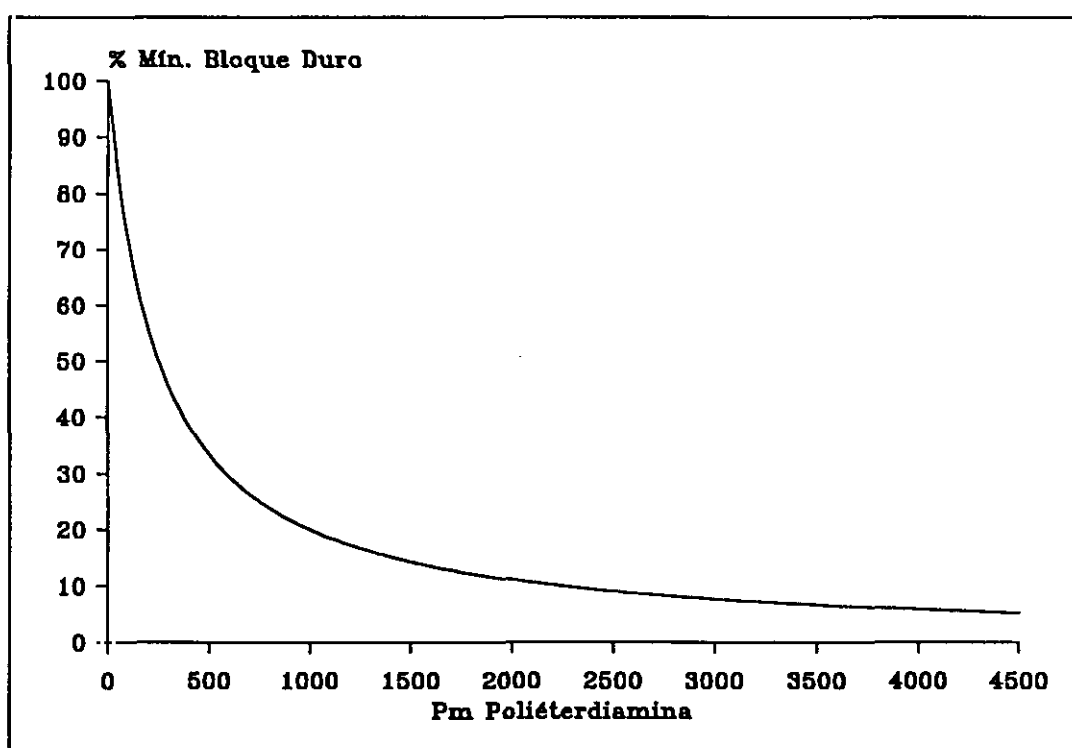
siendo x el tanto por ciento de bloque duro, Mn el peso molecular del poliéter,  $M_{isoc}$  el peso molecular del isocianato y  $M_{amina}$  el peso molecular de la amina; sustituyendo

llegamos a

$$x > \frac{M_{isoc}}{M_{isoc} + \overline{Mn}} \cdot 100$$

En la **figura 9** se representa la limitación en el % de bloque duro en función del peso molecular de la poliéterdiamina; el valor mínimo para cada peso molecular es el siguiente:

Mn	600	970	2260
Mín. % bloque duro	29	20	10



**Figura 9.** Mínimo en el tanto por ciento de bloque duro de la poliéterurea en función del peso molecular del poliéter terminado en amina.

Se sintetizaron unas series de polímeros en los que se buscaba evaluar la influencia de los siguientes factores: longitud de la cadena del poliéter diaminoterminado, porcentaje de bloque duro, tipo de isocianato, y tipo de extendedor de cadena.

La composición de estos polímeros así como su denominación, se encuentran recogidos en la **tabla II**.

Con la diamina DDS, en nuestras condiciones de moldeo no se pudo obtener un polímero con buenas propiedades. Esta diamina posee un grupo sulfona, fuertemente atractor, que desactiva los grupos amina. Una vez que reacciona uno de los grupos, el efecto sobre el segundo es mayor, con lo cual su reactividad es aún menor. Por eso creemos que en nuestro caso, prácticamente sólo reacciona el primer grupo amina, con lo que se obtiene una mezcla de poliéter con un isocianato y una amina en cada extremo, unidades de isocianato con unidades amina en los extremos y unidades isocianato libres.

Un argumento que apoya la baja reactividad de las diaminas con grupos sulfona lo da el hecho de que las resinas epoxi curadas con esta diamina necesitan temperaturas superiores 160°C y tiempos largos de curado<sup>45</sup>, así como que en la síntesis de poliamidas, los polímeros sintetizados a partir de monómeros con grupos sulfona son siempre los que dan menores valores de viscosidad, es decir, menores pesos moleculares<sup>46</sup>. Cuando se empleó esta diamina como extendedor, se obtuvo siempre un

polímero de bajo peso molecular, no gelificado, a pesar de que en algunos casos el isocianato usado era una mezcla de di- y triisocianatos<sup>7</sup>, y lo que justificamos como debido a la falta de reactividad de la DDS.

**Tabla II. Composiciones de los polímeros sintetizados por moldeo.**

Denominación	Poliéterdiamina	Isocianato	Amina	% bloque duro
60040	600	MDI	DDM	40
60050	600	MDI	DDM	50
97030	970	MDI	DDM	30
97040	970	MDI	DDM	40
97050	970	MDI	DDM	50
226020	2260	MDI	DDM	20
226030	2260	MDI	DDM	30
226040	2260	MDI	DDM	40
226050	2260	MDI	DDM	50
DDE	2260	MDI	DDE	40
DDS	2260	MDI	DDS	40
MPD	2260	MDI	MPD	40
TDA	2260	MDI	TDA	40
TDI	2260	TDI	DDM	40
HMDI	2260	HMDI	DDM	40
IPDI	2260	IPDI	DDM	40
RF	2260	RF	DDM	40
TDIMPD	2260	TDI	MPD	40
TDITDA	2260	TDI	TDA	40

Una forma de activar la reactividad de esta diamina sería la formación del derivado N-sililado<sup>88,89</sup>. Estos productos, junto con los silil haluros son los organosilanos más reactivos. De esta forma se pueden obtener gran número de polímeros<sup>90</sup>. Este método sería el más conveniente para preparar poliureas de alto peso molecular a partir de diaminas de baja reactividad como la DDS<sup>91,92</sup>.

Para completar el estudio se sintetizaron en disolución los polímeros siguientes: los correspondientes al mínimo de bloque duro, es decir sin extendedor, el correspondiente al 100% de bloque duro (con el isocianato MDI y la amina DDM), y otros dos polímeros preparados por moldeo (denominados 226040 e IPDI).

Métodos de síntesis utilizados:

#### Polímeros sin extendedor:

A una disolución de poliéter terminado en amina en  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  (previamente secado con tamices moleculares) a  $-5^\circ\text{C}$ , se añade la cantidad estequiométrica de MDI. A continuación se sube gradualmente la temperatura hasta  $20^\circ\text{C}$  y se agita durante 4 h. Se vierte la disolución sobre éter etílico, se enfría, y tras decantar el disolvente, se recoge un precipitado gomoso que se seca a vacío.

#### Polímero de MDI y DDM:

A una disolución de MDI en dimetilacetamida (DMAc; destilada sobre isocianatos para eliminar tanto el agua como las aminas que puedan interferir la



reacción) a 20°C, se añade una disolución de DDM en DMAc. Se sube la temperatura a 80°C y se agita durante 4 h, al cabo de las cuales aparece un precipitado blanco que se vierte sobre agua, se filtra, y se seca a vacío.

#### Polímeros 226040 e IPDI:

Se empleó el método de prepolimerización.

A una disolución de poliéter terminado en amina en DMAc a -5°C, se añade la cantidad de isocianato correspondiente y se agita durante 30 min.; se sube la temperatura a 80°C, se añade la diamina, se agita durante 4h. más y se vierte sobre un molde. Se mantiene en estufa a 70°C durante 12 h., y a temperatura ambiente y vacío 15 días para eliminar el disolvente, obteniéndose un film sobre el que medir las propiedades.

Todas las reacciones se efectuaron en atmósfera de nitrógeno. La temperatura de reacción nunca superó los 80°C para evitar la formación de biuret durante la reacción“.

En la **tabla III** se enumeran estos polímeros:

Tabla III. Composición de los polímeros sintetizados en disolución.

Denominación	Poliéterdiamina	Isocianato	Amina	% bloque duro
600MDI	600	MDI	-	29
970MDI	970	MDI	-	20
2260MDI	2260	MDI	-	10
MDIDDM	-	MDI	DDM	100
226040DON	2260	MDI	DDM	40
IPDIDON	2260	IPDI	DDM	40

## 2.3. CARACTERIZACION DE POLIMEROS

### Dureza

La dureza de un material elastomérico es la característica que se indica con mayor frecuencia y muchas veces la que sirve para establecer las distintas clases en una especificación. Las razones de esta amplia aceptación son:

- Es una propiedad que se puede determinar de forma sencilla y rápida, y con un equipo poco costoso.
- El ensayo no es destructivo, por lo que muy frecuentemente se puede realizar directamente sobre el artículo terminado.
- Aunque se exprese en unidades empíricas, está relacionada con una característica fundamental del material, su módulo de Young.

El método empleado en este trabajo es el de microdureza IRHD, basado en la penetración de una bola rígida en una probeta del elastómero. El método viene descrito en la norma española UNE 53549, equivalente a la norma internacional ISO 48.

Las medidas se realizaron en un microdurómetro digital de la firma BAREISS modelo U 72/80 E, siendo la media el resultado de al menos ocho medidas.

### **Densidad**

Se determinó utilizando el método del picnómetro con etanol como disolvente. Viene descrito en la norma española UNE 53526.

### **Viscosidad**

Se determinó en un viscosímetro tipo Ubbelohde conectado a un medidor de tiempo por célula fotoeléctrica marca LAUDA modelo VB2. Las medidas se realizaron a 25°C , a una concentración de 0,5 g/dl y en DMAc como disolvente.

### **Resistencia a la tracción o a la tensión**

La respuesta a tracción es, junto con la dureza, la más utilizada en la evaluación de la calidad de un polímero.

El ensayo consiste en estirar a velocidad constante una probeta de ensayo hasta su rotura, registrando gráficamente la fuerza ejercida por la probeta y los alargamientos resultantes.

Las probetas de ensayo pueden ser de dos formas, anulares o halterios. En este trabajo se han utilizado probetas anulares pequeñas cuyas dimensiones y condiciones

de ensayo se recogen en la norma española UNE 53510, equivalente a la norma internacional ISO 37.

Los ensayos se realizaron en un dinamómetro de la firma JJ, modelo T-5001, y la toma de datos se efectuó a través de una tarjeta de adquisición de la firma COMPUTER BOARDS INC., modelo CIO-AD08, conectada a un microordenador, siendo los resultados una media de al menos tres medidas.

### **Comportamiento frente a líquidos**

Una limitación frecuente de los artículos de elastómeros es la variación de dimensiones (hinchamiento o contracción) y de las características mecánicas que experimentan después de un contacto prolongado con diversos líquidos, contacto que puede ser requerido por las condiciones de servicio.

Se midió el aumento de peso después de la inmersión en agua a 80°C durante 7 días.

La normativa aplicada es la norma española UNE 53540, equivalente a la norma internacional ISO 1817.

### **Propiedades dinámicas**

Las medidas de propiedades dinámicas se llevaron a cabo en un equipo MK II de la firma POLYMER LABORATORIES con probetas de dimensiones 10 x 2,5 mm. y un espesor entre 0,6 y 0,8 mm., excepto en los polímeros más blandos cuyas dimensiones fueron 10 x 6 mm.. Los ensayos se realizaron a tracción-compresión, con un barrido a varias frecuencias y temperaturas. El rango de temperaturas del ensayo fue desde -100°C hasta 230°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. siendo las frecuencias de registro 1, 3, y 10 Hz.

De los datos suministrados por el aparato se determinan  $E'$  (módulo de almacenamiento),  $E''$  (módulo de pérdida) y  $\tan\delta$  (tangente delta).

### **Calorimetría diferencial de barrido**

Las medidas calorimétricas se llevaron a cabo en un calorímetro de la firma PERKIN-ELMER, modelo DSC-4, que lleva incorporado una estación de datos modelo 3600.

Se utilizaron muestras sacadas directamente de las planchas de elastómero, con un peso entre 10 y 20 mg., que se encapsularon en portamuestras de aluminio sellado. Los barridos se efectuaron a una velocidad de 10°C/min en dos etapas, la primera de

ellas, a baja temperatura, hasta 80°C, y la otra, a alta temperatura, a partir de 50°C. Ambos barridos se efectuaron por duplicado, un primer barrido de la muestra sin tratamiento térmico previo, y un segundo tras enfriar la muestra desde la temperatura final del barrido a la máxima velocidad que permite el aparato.

Se tomó la transición vítrea como el punto medio del incremento en la capacidad calorífica, y las temperaturas de fusión como el máximo de la endoterma.

El calibrado de temperatura se realizó con Indio como patrón, obteniéndose las medidas bajo flujo de nitrógeno.

### **Difracción de rayos-X**

Los diagramas de difracción se efectuaron en un aparato Philips Geiger utilizando radiación  $K_{\alpha}$  del cobre y empleando un filtro de Ni. Los difractogramas se realizaron entre 6 y 34°, ángulo  $2\theta$ , a una velocidad de 2°/min.

### **Termogravimetría**

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7 controlada por un microprocesador Perkin-Elmer TAC 7/DX. Todas las medidas se realizaron bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml/min y a una velocidad de

calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las muestras pesaron entre 2 y 3 mg. La temperatura inicial de pérdida ( $T_i$ ) se determinó a partir de la intersección de las tangentes a la curva antes y después de la pérdida inicial de peso. Se recogieron también las temperaturas de 10% de pérdida así como las temperaturas de máxima velocidad de descomposición, medidas como los máximos de la curva derivada de la pérdida de peso.



---

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

---

### 3.1. MICRODUREZA

El ensayo de microdureza se hizo con muestras cuyo espesor varió entre 0,6 y 1 mm, estando fuera de las especificaciones, que marcan un mínimo de 2 mm. Aunque los valores obtenidos no se ajustan a norma, sí permiten comparar las muestras. Estos valores se encuentran recogidos en la **tabla IV** y representados en la **figura 10** para los polímeros con distinta longitud del poliéterdiaminoterminado y distinto porcentaje de bloque duro (la composición de los polímeros en la **tabla II**), y en la **tabla V** para el resto de polímeros moldeados.

Los valores de microdureza aumentan con el % de bloque duro, así como con el peso molecular del poliéter. Como esta propiedad se relaciona con el módulo de Young, en las propiedades mecánicas se debe obtener la misma tendencia en el valor del módulo. Para el 50% de bloque duro prácticamente se igualan los valores, no influyendo a partir de este porcentaje el peso molecular del poliéter.

Para la serie 2260 se encuentra que el valor de la dureza varía poco con el incremento del % de bloque duro; con este peso molecular del poliéter, y como veremos más adelante, el segmento blando puede cristalizar, incrementando el valor de la microdureza. En las otras series, el segmento blando no cristaliza, o sólo en muy poca proporción, con lo cual el valor de microdureza viene determinado principalmente por el segmento duro.

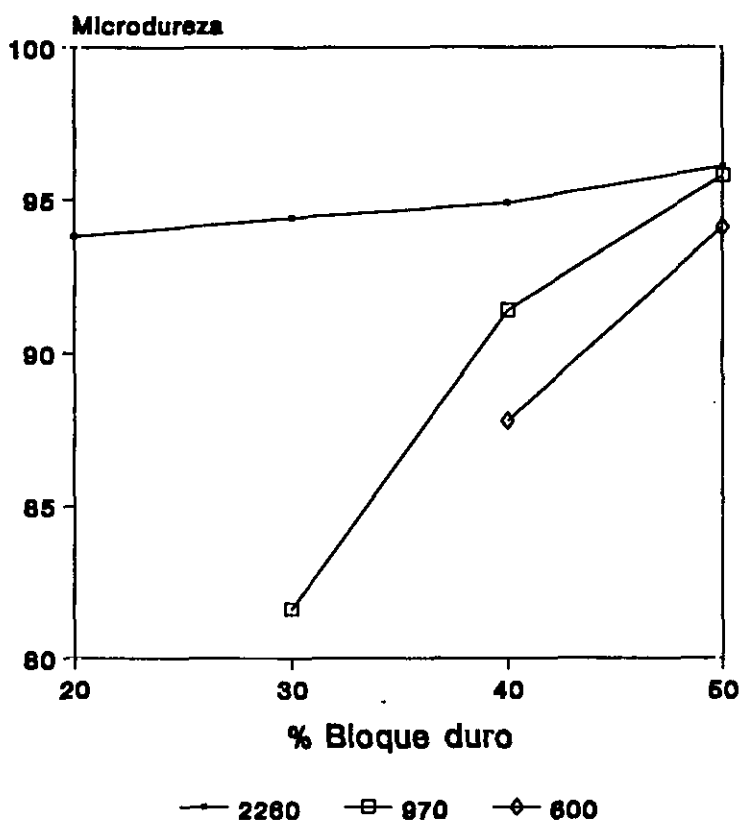


Figura 10. Valores de microdureza IRHD en función del contenido de bloque duro y de la longitud del poliéter.

Los valores de microdureza, al variar el extendedor, son similares y están en la parte más alta de la escala, lo cual indica que son polímeros bastante rígidos. Cuando lo que varía es el isocianato también tenemos polímeros bastante rígidos, excepto para los polímeros IPDI y RF en los que obtenemos valores mucho más bajos que el resto, siendo polímeros con características de elastómeros blandos, lo cual se verá reflejado en sus propiedades mecánicas.

**Tabla IV. Valores de microdureza IRHD en función del bloque duro y la longitud del poliéterdiaminoterminado.**

Mn	% Bloque Duro			
	20	30	40	50
600	-	-	87,8	94,1
970	-	81,6	91,4	95,8
2260	93,8	94,4	94,9	96,1

**Tabla V. Valores de microdureza IRHD en función del tipo de isocianato y de extendedor.**

Polímero	Microdureza
DDE	94
MPD	97
TDA	91
TDI	97
HMDI	95
IPDI	69
RF	70
TDIMPD	92,5
TDITDA	94

### 3.2. VISCOSIDAD

La viscosidad de polímeros en disolución se emplea como medio para determinar el peso molecular, calculando la ecuación viscosimétrica del polímero en el disolvente elegido. Ello requiere, para un polímero, medir la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) del polímero para varios pesos moleculares conocidos, de lo cual obviamente es difícil disponer en la síntesis de nuevos polímeros. La definición de  $[\eta]$  es:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

siendo  $\eta_{sp}$  la viscosidad específica, que es igual a  $\eta_{rel}-1$  (la viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) se define como el cociente entre los tiempos de caída de la disolución del polímero y del disolvente puro). Para hallar  $[\eta]$  es necesario medir la viscosidad del polímero a varias concentraciones<sup>93,94</sup>, lo que hace este procedimiento tedioso y lento. Por ello, lo usual para tener una idea del grado de polimerización alcanzado es medir la viscosidad de los polímeros a una sola concentración, normalmente de 0,5 g/dl, y expresar la viscosidad en forma de viscosidad inherente, cuya expresión es la siguiente:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

Sin embargo, y para establecer comparaciones con los datos suministrados por la bibliografía, resultaba interesante hallar el valor de  $[\eta]$  para nuestros polímeros. Para evitar el procedimiento normal de preparar varias disoluciones de cada polímero, se han realizado diversos trabajos que tratan de estimar directamente  $[\eta]$  a partir de una medida simple de viscosidad<sup>95-97</sup>. La ecuación elegida por nosotros fue la postulada por Raju y col.<sup>98</sup>, que suministra unos valores de  $[\eta]$  con muy buena concordancia con los obtenidos por el procedimiento usual. La forma de esta ecuación es la siguiente:

$$\log[\eta] = \log \frac{\eta_{sp}}{C} - K\eta_{sp}$$

siendo los valores de K de 0,14 para  $\eta_{sp} < 0,3$  y 0,12 para  $0,3 < \eta_{sp} < 0,8$ .

Como disolvente se eligió la DMAc, disolvente muy polar, condición necesaria para poder disolver los grupos urea que forman los bloques duros.

Los resultados de  $\eta_{sp}$ ,  $\eta_{inh}$  y  $[\eta]$  se encuentran recogidos en las **tablas VI y VII**.

Las viscosidades específica, inherente y intrínseca de los poliéteres terminados en amina fue de 0,02, 0,04 y 0,04 dl/g para el 600, 0,03, 0,06, y 0,06 dl/g para el 970 y 0,06, 0,10 y 0,11 dl/g para el 2260.

**Tabla VI. Viscosidades en función del bloque duro y la longitud del poliéter terminado en amina (dl/g).**

Polímero	$\eta_{sp}$	$\eta_{inh}$	$[\eta]$
60040	0,22	0,40	0,41
60050	0,26	0,46	0,48
97030	0,32	0,56	0,58
97040	0,28	0,50	0,52
97050	NS*	-	-
226020	0,23	0,41	0,43
226030	0,26	0,46	0,48
226040	0,21	0,39	0,40
226050	NS*	-	-

\*NS: no se disolvió.

En principio, hemos de distinguir entre los isocianatos y las diaminas con capacidad de cristalizar u ordenarse y entre los que no la tienen. Tanto el MDI y el HMDI como la DDM, y la DDE, por su estructura regular tienen capacidad de ordenarse, mientras que TDI, IPDI y TDA no disponen de estructuras simétricas, por

lo que no son capaces de ordenarse. La amina MPD, aunque tiene una estructura simétrica, la sustitución en *meta* produce efectos de impedimento estérico que restringe su capacidad para ordenarse, por lo que se incluye dentro de las no cristalizables. Estos fenómenos se traducen, por una parte, en que los polímeros con isocianato y/o amina no cristalizables, se disolvieron sin calentar, mientras que los polímeros con isocianato y amina cristalizables, es decir, 226040, DDE, HMDI y 226040DON, fue necesario calentar, llegando a disolverse sólo el 226040 y el DDE.

La insolubilidad del HMDI se puede atribuir, bien a una mayor longitud de bloque duro alcanzada durante la reacción, en este caso poco probable porque al ordenarse seguramente gelifique con mucha rapidez, o por una mayor insolubilidad de las ureas alifáticas, circunstancia ésta que creemos es la que se pone en juego en este caso. La insolubilidad del 226040DON, en cambio, se debe atribuir a que estos polímeros preparados en disolución desarrollan estructuras con mayor longitud de bloque duro que los obtenidos en reacción en masa (226040). Si bien durante la reacción no se produce precipitación del polímero, una vez eliminado el disolvente, para redisolverlo es necesario romper las uniones de las unidades urea ordenadas calentando por encima de su punto de fusión, superior al punto de ebullición de la DMAc (163-166°C).

Polímeros de idéntica composición, como 226040 y DDE, en los que sólo varía el tipo de diamina extendidora (ambas capaces de ordenarse), presentan, sin embargo,



**Tabla VII. Viscosidades del resto de polímeros (dl/g).**

Polímero	$\eta_{sp}$	$\eta_{inh}$	$[\eta]$
DDE	0,28	0,49	0,51
MPD	0,27	0,47	0,49
TDA	0,24	0,43	0,45
TDI	0,28	0,49	0,51
HMDI	NS*	-	-
IPDI	0,34	0,58	0,62
TDIMPD	0,28	0,49	0,51
TDITDA	0,16	0,29	0,30
226040DON	NS*	-	-
IPDIDON	0,32	0,55	0,58
600MDI	0,25	0,44	0,46
970MDI	0,30	0,53	0,56
2260MDI	0,23	0,42	0,43

\*NS: no se disolvió.

valores de viscosidad muy diferentes, inferior en el 226040, preparado con la diamina DDM. Esto sólo se podría explicar por una más rápida gelificación del primero, que disminuye el crecimiento de las cadenas. Entre los polímeros preparados con aminas no cristalizables, el MPD tiene un valor mayor al TDA; en este caso ha de influir la menor reactividad del grupo amina contiguo al grupo metilo en la TDA como consecuencia del efecto estérico que produce el grupo metilo.

Cuando lo que varía es el isocianato, los dos no cristalizables, TDI y IPDI, dan lugar a polímeros con viscosidad muy superior al 226040, que puede cristalizar.

Si ambos, isocianato y amina, no favorecen el ordenamiento, TDIMPD y TDTDA, con el primero se obtienen un polímero con alta viscosidad, mientras que con el segundo es inferior, de nuevo como consecuencia de la menor reactividad de la TDA.

Para las series con distinto contenido de bloque duro y distinta longitud de poliéter terminado en amina, hay que tener en cuenta la relación molar de los reactivos. Para la serie 600, la relación molar (isocianato/amina) es inferior a 2; los bloques de urea serán pues cortos y tanto el polímero 60040 como el 60050 son solubles. Para la serie 970, sólo el polímero 97050 tiene una relación superior a 2, y es insoluble. Para la serie 2260, en todos los polímeros excepto el 226020 la relación es mayor a 2; tanto para el 226030 como el 226040 hubo que calentar para disolver, siendo el 226050

insoluble. Al evaluar la influencia que ejerce el aumento en el contenido de bloque duro, ésta no es muy clara, pues mientras en la serie 600 aumenta la viscosidad con el porcentaje de bloque duro, en la serie 970 disminuye y en la 2260 pasa por un máximo. Lo mismo ocurre al aumentar la longitud del poliéter para el 40% de bloque duro, en la que se encuentra un máximo para 970 de longitud de poliéter. En todos los porcentajes, la viscosidad de los polímeros de la serie 970 fue muy superior a la de los polímeros de las otras series, que produjeron resultados parecidos. Esto da idea de la complejidad de estos sistemas, en los que influyen a la vez varios factores, con efectos contrapuestos en el peso molecular final alcanzado: la relación (isocianato/amina), y la longitud del poliéter, que hacen que el polímero pueda crecer más y a la vez que gelifique más rápidamente el sistema impidiendo ese crecimiento.

Las tendencias que encontramos en la bibliografía tampoco son claras. Aunque la más habitual es la disminución del peso molecular, y con él la viscosidad, con el aumento del porcentaje de segmento duro<sup>9,83,99</sup>, encontramos casos en los que aumenta<sup>100</sup>, en los que no varía<sup>100</sup>, y en los que la tendencia es aleatoria<sup>101</sup>.

Al comparar los polímeros sintetizados en masa con los sintetizados en disolución, para isocianato y amina cristalizables ya vimos que el polímero sintetizado en disolución 226040DON crece más que el sintetizado en masa 226040, resultando por esto insoluble, mientras los polímeros de isocianato no cristizable IPDI y IPDIDON crecen aproximadamente lo mismo, y con un alto grado de polimerización como indica

el que el IPDI tenga la mayor viscosidad de todos los polímeros sintetizados.

Los valores de  $[\eta]$  para poliuretanos están entre 0,39 y 0,46, correspondientes a valores de 12-16000 para  $M_n$  y 40-60000 para  $M_w$ <sup>83</sup>; estando los valores de nuestras poliureas en el límite superior e incluso por encima de ese rango de  $[\eta]$ , consideramos que alcanzan un peso molecular superior.

En poliureas semejantes a las nuestras<sup>99</sup>, los valores que se dan de pesos moleculares se encuentran son 23-44000 para  $M_n$  y 76-160000 para  $M_w$ , con una polidispersidad de 3,5, que creemos similares a los de nuestros polímeros. Sin embargo estas medidas se hacen referidas a patrones de poliestireno, que sobreestiman los valores de peso molecular y de polidispersidad<sup>102</sup>, por lo que los valores reales se suponen algo más bajos.

### 3.3. DENSIDAD

Los valores de las densidades de los polímeros en función del porcentaje de bloque duro y de la longitud del poliéterdiaminoterminado se recogen en la **tabla VIII**, y el resto de los polímeros moldeados en la **tabla IX**.

**Tabla VIII. Valores de densidad en función del bloque duro y la longitud del poliéter terminado en amina (gr/cm<sup>3</sup>).**

Mn	% Bloque Duro			
	20	30	40	50
600	-	-	1,32	1,38
970	-	1,31	1,35	1,36
2260	1,32	1,35	1,34	1,37

La densidad aumenta con el % de bloque duro, mientras que para un % dado no se ve una tendencia respecto al peso molecular. El aumento con el porcentaje de segmento duro es debido a que la densidad de los segmentos duros es mayor que la de los segmentos blandos, por lo que al aumentar el contenido de segmentos duros, aumenta la densidad promedio<sup>31,103-105</sup>.

**Tabla IX. Valores de densidad del resto de los polímeros moldeados ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).**

<b>Polímero</b>	<b>Densidad</b>
<b>DDE</b>	1,39
<b>MPD</b>	1,37
<b>TDA</b>	1,33
<b>TDI</b>	1,37
<b>HMDI</b>	1,37
<b>IPDI</b>	1,36
<b>RF</b>	1,38
<b>TDIMPD</b>	1,39
<b>TDITDA</b>	1,36

Respecto a la variación del isocianato y del extendedor, todos los valores se encuentran entre 1,36 y 1,39  $\text{g}/\text{cm}^3$ , salvo para 226040 y TDA, efecto que puede ser debido al menor peso molecular de estos polímeros; sin embargo no se pueden decir nada concluyente sobre estos datos.

Los valores de densidad de poliuretanos encontrados en la bibliografía son más bajos que los de nuestras poliureas, estando comprendidos entre 1,00 y 1,20 g/cm<sup>3</sup>. Esto podría ser debido a que, en general, el segmento blando en estos poliuretanos, no cristaliza, mientras que en nuestras poliureas con peso molecular de poliéter 2260, cristaliza parcialmente. Esto supone un gran aumento de la densidad del segmento blando: el poli(óxido de etileno) amorfo tiene una densidad de 1,13 y el cristalino de 1,33<sup>106</sup>. Sin embargo, nuestras poliureas de peso molecular de poliéter 600 y 970, en las que el segmento blando no cristaliza, tienen también valores altos de densidad. La explicación que encontramos es que en nuestras poliureas, los segmentos duros están mejor organizados o son más cristalinos que los segmentos duros en poliuretanos.

### 3.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LIQUIDOS

El polietiléneter, que forma parte del segmento blando, es soluble en agua, siendo de esperar entonces, que el incremento de peso por hinchamiento esté directamente relacionado con el % de bloque blando<sup>107</sup>. Este aspecto se comprueba, como puede verse en la **tabla X**, en que el hinchamiento aumenta al aumentar el porcentaje de poliéter.

**Tabla X.** Tanto por ciento de aumento en peso (7 días en agua a 80°C).

Mn	% Bloque Duro			
	20	30	40	50
600	-	-	17	10
970	-	33	23	13
2260	64	41	14	11

En la serie 2260 se aprecia un cambio brusco entre el 30 y el 40% que puede ser debido a un cambio en la morfología que impide la penetración del agua. Este punto debe confirmarse con las otras técnicas. En la serie 970 el aumento es progresivo, sin que se pueda concluir un cambio de ningún tipo. Otra tendencia que se suele encontrar es un mayor hinchamiento a mayor longitud de macromonomero<sup>108</sup>. Sin



embargo, en nuestros polímeros no encontramos esa tendencia.

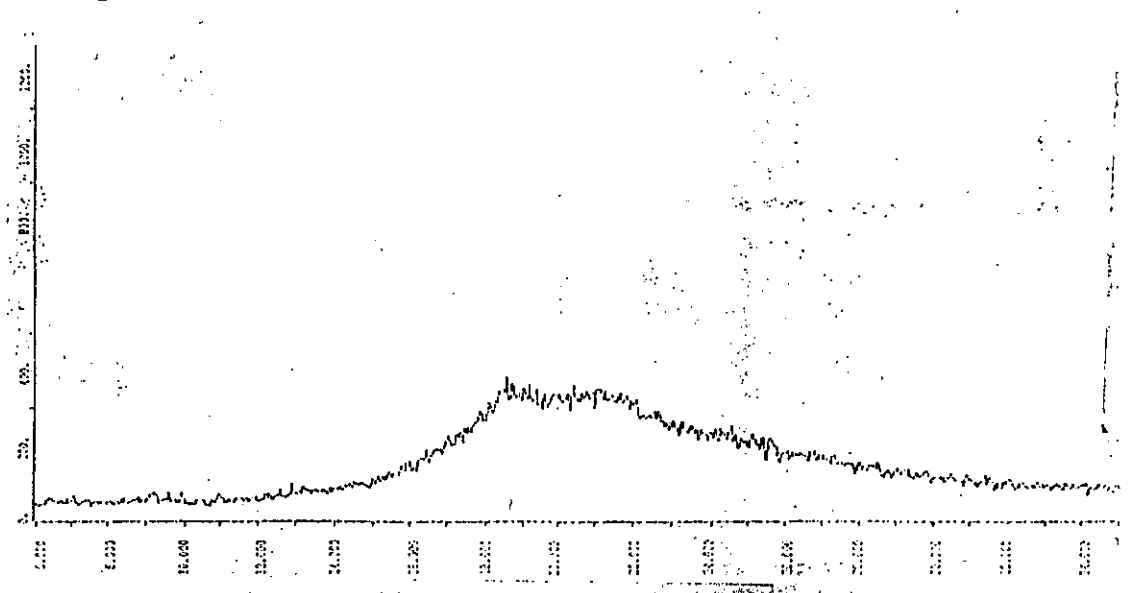
Cuando se varía el isocianato y el extendedor (tabla XI), encontramos unos valores de hinchamiento muy superiores a los que se producen con el MDI como isocianato y el DDM como extendedor. Si asociamos eso a una mayor hidrofobicidad de esta combinación de segmento duro frente al resto, y por tanto una mayor incompatibilidad con el segmento blando hidrofílico, se confirmaría que este polímero sea, de los de 40% de segmento duro, el que gelifica antes y alcanza el menor peso molecular, y por tanto, la menor viscosidad.

El otro detalle destacable es la mayor resistencia al hinchamiento de los polímeros con isocianatos aromáticos frente a la de los polímeros con isocianatos alifáticos, que en el caso del polímero de IPDI llega a perder su integridad. Dentro de cada clase, los isocianatos simétricos, que deben formar mejores agregados, se hinchan menos que los asimétricos; así el MDI hincha menos que el TDI, y el HMDI menos que el IPDI.

En los extendedores, si comparamos el TDA con el MPD, el metilo del TDA actúa desfavorablemente frente al hinchamiento, tanto si el isocianato es el MDI como si lo es el TDI.

### 3.5. DIFRACCION DE RAYOS-X (WAXS)

Los difractogramas obtenidos para todos los polímeros mostraron un pico ancho y difuso, llamado halo amorfo (un ejemplo de ellos se muestra en la figura 11), excepto para el polímero 226020, donde se encuentran dos picos a  $2\theta=19$  y  $23^\circ$ , que corresponden a la cristalización de las unidades de óxido de etileno del segmento blando<sup>109</sup>. Si fueran cristales formados por segmento duro, aparecerían en todos los polímeros, y de mayor tamaño al aumentar el contenido de segmento duro. Un hombro a  $2\theta=10^\circ$  que suele aparecer en copolímeros lineales<sup>109,110</sup>, asociado a la interfase, y que indica un ordenamiento cuasi-periódico de los dominios duros<sup>111</sup>, tampoco aparece en nuestros polímeros. El modelo de segmento duro, MDIDDM, mostró así mismo un difractograma difuso.



**Figura 11. Difractograma de rayos-X del polímero 97050.**

Esto no es una evidencia absoluta de falta de cristalinidad, ya sea en el dominio duro o en el dominio blando, ya que, como veremos más adelante en las propiedades térmicas, el segmento blando cristaliza en casi todos los polímeros de longitud de poliéter 2260, no sólo en el 226020, y sólo en éste se encuentran picos de difracción. En la literatura encontramos casos semejantes en los que el segmento blando cristaliza y por difracción se obtienen halos amorfos<sup>112-114</sup>.

Se han realizado muchos estudios por difracción de rayos-X (WAXS) de modelos de bloque duro<sup>27,114-120</sup>, principalmente el formado por MDI y butanodiol (BD)<sup>118-120</sup>. Estos modelos demuestran que los segmentos duros constituidos por isocianatos simétricos y extendedores simétricos son cristalinos, y los constituidos por isocianato y/o extensor asimétricos son amorfos. Sin embargo, cuando los segmentos duros cristalinos se encuentran formando parte de un copolímero, hay casos en los que obtenemos picos de difracción<sup>22,121-124</sup>, y casos en los que obtenemos halo amorfo<sup>24,31,108,125</sup>, aunque estos últimos muestran por calorimetría que son cristalinos en mayor o menor proporción. Esto es debido a que los segmentos duros presentan restricciones a su capacidad de cristalizar cuando forman parte de un copolímero por el aumento de la longitud del segmento duro respecto a la del modelo<sup>125</sup> y por encontrarse los segmentos en un medio muy viscoso en el que resulta difícil la formación de dominios<sup>126</sup>, y como consecuencia de ello, en vez de formar grandes regiones cristalinas como en el caso de copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS), forman pequeños cristales, difíciles de detectar por WAXS.

La técnica que da más información sobre la morfología de estos polímeros es la difracción de rayos-X de bajo ángulo (SAXS). Inicialmente aplicada para demostrar la segregación de los segmentos en dominios<sup>127</sup>, Bonart<sup>128</sup> la empleó para cuantificar el tamaño de los dominios, su espaciado, el espesor de la interfase y la composición de los dominios<sup>129-132</sup>. Desafortunadamente, no se pudo disponer de esta técnica para aplicarla a nuestras poliureas.

### 3.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Se realizó el siguiente tratamiento térmico:

- Barrido a baja temperatura desde -100 a 80°C para evaluar las transiciones en este rango; el ciclo de calentamiento se realizó por duplicado tras un enfriamiento rápido de la muestra, a la máxima velocidad de enfriamiento del aparato, 320°C/min., desde la temperatura final del barrido.

- Barrido a alta temperatura, de 50 a 260°C para las transiciones en este intervalo.

- Un segundo barrido a baja temperatura, también por duplicado para observar los cambios producidos por el tratamiento a alta temperatura.

Todos los se efectuaron a una velocidad de 10°C/min., con una purga de nitrógeno.

La temperatura de transición vítrea se tomó como el punto medio en el salto en la capacidad calorífica en el segundo barrido, intervalo limitado por las tangentes antes y después del cambio. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron en el máximo de la endoterma y en el mínimo de la exoterma respectivamente.

**Variación del contenido de segmento duro y de la longitud del poliéter**

En los poliéteres de partida (tabla XII), la Tg disminuye al disminuir la longitud del poliéter (fig.12). Esta tendencia, recogida en la ecuación de Fox-Flory<sup>133</sup> está provocada por el aumento de los grupos finales con la disminución de la longitud, que lleva a un aumento del volumen libre y, por tanto, de la movilidad de las cadenas. Sobrepasada la transición vítrea, el poliéter 600 presenta una exoterma de cristalización con un mínimo sobre -57°C. Los poliéteres 970 y 2260 cristalizan tan rápidamente que no es posible obtener exoterma de cristalización.

**Tabla XII. Transiciones de los poliéteres de partida.**

Mn	Tg	Tc	Tf	% OE
600	-71	-57	-	-
970	-67	-	19	73
2260	-56	-	43	84

% OE: porcentaje de óxido de etileno cristalizado.

Tg, Tc, Tf: temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión, en °C.

Por encima de la cristalización, el poliéter 600 muestra una endoterma de fusión entre -40 y -5°C, que indica que existe a muy bajas temperaturas cierto ordenamiento de las unidades de polietiléneter, pero es tan corta la longitud de las cadenas de polietiléneter que ese orden es a muy corta escala y se pierde totalmente a temperatura

ambiente. Los poliéteres 970 y 2260 ya tienen una longitud de cadena suficiente para cristalizar y obtenemos en el primer barrido a bajas temperaturas una endoterma a 19°C para el poliéter 970 y dos endotermas a 39 y 47°C para el poliéter 2260. Estas temperaturas de fusión están muy por debajo de la del polietiléneter de longitud infinita, que es de 68-69°C. Esta disminución es normal, ya que a medida que disminuye la longitud, el tamaño de los cristales formados es más pequeño; así, para una longitud de 6000, la endoterma aparece a 59'1°C<sup>134</sup>.

El que para el poliéter 2260 se observe más de una endoterma no se puede explicar, como en el caso de poliéteres de gran longitud, por el plegamiento de las cadenas al cristalizar<sup>135,136</sup>, ya que para una longitud de 3500, las cadenas con un plegamiento forman cristales inestables<sup>137,138</sup>, luego sólo pueden existir cristales con cadenas sin plegamientos. Entonces, en nuestro poliéter 2260, de longitud de cadena inferior a 3000, las cadenas, forman parte de cristales sin sufrir plegamiento, siendo la heterogeneidad en peso molecular de la muestra el origen de las diversas endotermas.

El porcentaje de cristalización del segmento blando se calculó como la relación entre la entalpía de fusión experimental en el primer barrido y la del polietiléneter encontrado en la bibliografía<sup>137</sup>, 8'67KJ/mol., normalizándolo con la cantidad de unidades de óxido de etileno que contiene la muestra. Los resultados constatan la gran capacidad de cristalización de los poliéteres 970 y 2260, mayor en el de mayor

longitud.

Cuando introducimos unidades urea conectando los oligómeros de polietilenéter (tabla XIII), la tendencia se invierte (fig.13), aumentando el valor de Tg al disminuir la longitud del poliéter, como predice la ecuación de Fox-Loshaeck<sup>139</sup>.

**Tabla XIII.** Transiciones de los polímeros sin extendedor antes y despues (') del tratamiento a alta temperatura.

Polímero	Tg	Tg'	Tc	Tc'	Tf <sup>s</sup>	Tf' <sup>s</sup>	%OE	%OE'	Tf <sup>h</sup>
600-MDI	-4	-17	-	-	-	-	-	-	-
970-MDI	-36	-36	-	-	-	-	-	-	-
2260-MDI	-51	-52	-32	-36	37	38	40	36	-

% OE: porcentaje de óxido de etileno cristalizado.

Tg, Tc, Tf<sup>s</sup>, Tf<sup>h</sup>: temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión del segmento blando, y de fusión del segmento duro, en °C.

El efecto de la inclusión de las unidades de MDI es fijar los finales de cadena con unidades aromáticas rígidas que limitan el movimiento libre de estas cadenas aumentando la Tg. Este efecto de los finales de cadena es más pronunciado en cadenas cortas, ya que la porción central es más móvil que las unidades atadas a las unidades rígidas<sup>140</sup>. Sin embargo, estos polímeros sin extendedor no se pueden modelar por la ecuación de Fox-Loshaeck a causa de los puentes de hidrógeno que forman las unidades urea con el grupo éter del segmento blando. Cuando el poliéter es más corto, el



porcentaje de unidades urea es mayor, lo que implica un mayor número de puentes de hidrógeno y un mayor efecto en la Tg. Estos puentes de hidrógeno conducen a una pérdida adicional de libertad de los segmentos de cadena<sup>141</sup>, conduciendo a una mayor Tg que la predecida por la ecuación de Fox-Loshaeck. Este efecto adicional de aumento en la Tg se observa también en mezclas de polímeros capaces de formar puentes de hidrógeno entre ellos<sup>142</sup>.

La efecto de las unidades urea disueltas en la fase de segmento blando provoca un aumento en la Tg de los polímeros 600-MDI y 970-MDI de 66 y 26°C respectivamente, impidiendo totalmente en el 970-MDI la capacidad de cristalización que mostraba el poliéter de partida. En el 2260-MDI sin embargo, debido a la capacidad de cristalización que todavía retiene el poliéter, las unidades urea se solubilizan en menor proporción, por lo que el aumento de Tg es de apenas 4°C. La cristalinidad del segmento blando en éste último está reducida a la mitad respecto al poliéter de partida, y el máximo de la endoterma aparece a menor temperatura. La restricción de las unidades urea hace que la cantidad de poliéter capaz de cristalizar disminuya y que los cristales formados sean más pequeños, fundiendo a menor temperatura<sup>143</sup>.

Cuando se efectuó el barrido a alta temperatura no se encontró ningún tipo de transición.

Después del tratamiento a alta temperatura, el polímero 600-MDI disminuye su  $T_g$ ; esto puede ser debido a que al aumentar la temperatura las unidades urea son más móviles y pueden interaccionar entre sí para formar puentes de hidrógeno más fuertes que con el grupo éter del segmento blando, dejando una fase de segmentos blandos con menos contenido en unidades urea. Para los polímeros 970-MDI y 2260-MDI, con menor contenido de urea, no se produce cambio significativo.

Para el polímero de segmento duro, MDIDDM, sólo se encontró una exoterma sobre 250°C, que relacionamos con la reacción de grupos finales residuales. No se observó transición vítrea ni fusión.

Cuando introducimos extendedor (tabla XIV), para todas las series nos encontramos a baja temperatura un salto en la capacidad calorífica que corresponde a la  $T_g$  de los segmentos blandos. Posteriormente, según la longitud del poliéter y el contenido de segmento duro, en algunos casos se obtiene una exoterma de cristalización del polietilénéter que forma la fase blanda y por último una endoterma de fusión de los cristales de polietilénéter formados.

Como criterio de separación de fases en estos polímeros se suele tomar la variación en  $T_g$ , tanto en el segmento blando ( $T_g^s$ ) como en el segmento duro ( $T_g^h$ ). El aumento de  $T_g^s$  se relaciona con la disolución de segmentos duros en la fase blanda, y el descenso en  $T_g^h$  con la disolución de segmentos blandos en los dominios de

**Tabla XIV. Transiciones de polímeros de distinta longitud de poliéter y de bloque duro antes y después (') del tratamiento a alta temperatura.**

Polím.	T <sub>g</sub>	T <sub>g</sub> '	T <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> '	T <sub>f</sub> <sup>s</sup>	T <sub>f</sub> ' <sup>s</sup>	% OE	%OE'	T <sub>f</sub> <sup>h</sup>
600-40	-5	-21	-	-	-	-	-	-	-
600-50	1	-17	-	-	-	-	-	-	-
970-30	-36	-40	-	-	-	-	-	-	-
970-40	-32	-43	-	-	-	-	-	-	-
970-50	-40	-40	-	-	25/40	-	3,0		-
2260-20	-53	-32	-35	-	32	41	35	49	-
2260-30	-52	-38	-31	-	29	40	24	41	-
2260-40	-51	-45	-29	-27	26	37	12	29	-
2260-50	-42	-45	-	-17	23/39	32	2,7	13	-

%OE: porcentaje de óxido de etileno cristalizado.

T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub>, T<sub>f</sub><sup>s</sup>, T<sub>f</sub><sup>h</sup>: temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión de segmento blando y de fusión de segmento duro, en °C.

segmento duro<sup>4,29,129,144,145</sup>. A partir de esta variación, Camberlin<sup>146</sup> calculó la composición de las fases a partir de la ecuación de Fox<sup>147</sup>, asumiendo que el segmento duro disuelto en la fase blanda no contribuye a la variación en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) que se produce en la transición vítrea del segmento blando. Sin embargo, esta asunción es inconsistente con el uso de la ecuación<sup>148</sup>, ya que esta asume que la contribución a  $\Delta C_p$  es equivalente para los dos componentes<sup>149</sup>. Así pues, la determinación cuantitativa no es adecuada por este método.

Otro criterio cualitativo de separación de fases es la cristalización del segmento

blando<sup>112,129</sup>. Este criterio parte de la base de que la cristalización estará impedida por los puentes de hidrógeno entre los grupos éter del segmento blando y los grupos urea de los segmentos duros disueltos en la fase blanda, y efectivamente es así, como hemos visto anteriormente en los polímeros sin extendedor.

Nosotros usaremos ambos criterios para evaluar la separación de fases en nuestros polímeros.

La  $T_g^s$  en todas las series aumenta al aumentar el contenido de extendedor, haciéndose más ancha la transición por la rigidez creciente de los polímeros, el aumento de las interacciones, y principalmente por la existencia de una interfase entre los dominios<sup>29,83</sup>. Esta tendencia es bastante general en polímeros con poliéter o poliéster como segmento blando<sup>4,111,112</sup>, en los que se produce un cierto grado de mezcla de segmentos; sólo en polímeros que no pueden interaccionar por puentes de hidrógeno los segmentos, como en polialquilos, la  $T_g^s$  es constante<sup>12,15,16,32,101</sup>.

Para la serie 600 (fig.14), el polímero de más bajo contenido de bloque duro tiene una  $T_g^s$  similar al polímero sin extendedor, y el de mayor contenido, ligeramente superior y más ancha, por su mayor rigidez y mayor cantidad de interfase. Esto indica que sigue habiendo una gran mezcla de unidades urea en la fase blanda para ambos polímeros, que no mejora con la introducción del extendedor, manteniendo su incapacidad de cristalizar el segmento blando.

Para la serie 970 (**fig.15**), el de más bajo contenido de segmento duro sigue siendo equiparable al polímero sin extendedor, y el de 40% aumenta también ligeramente su  $T_g^s$ . Para el 50% de contenido se produce una ligera cristalización del segmento blando y una menor  $T_g^s$ . Debido a la cantidad de bloque duro, el polímero gelifica muy rápidamente, por lo que es lógico pensar que queda cierta cantidad de grupos sin reaccionar, siendo esas cadenas con grupos finales más móviles y capaces de ordenarse para cristalizar, y por ser más flexibles tienen una menor  $T_g^s$ . Al aumentar el porcentaje de segmento duro, la transición es más ancha.

Para la serie 2260 (**fig.16**), la inclusión del extendedor produce una muy buena separación de fases como en el polímero sin extendedor por la capacidad de cristalización del poliéter, excepto en el polímero de 50% que es demasiado rígido y el segmento blando apenas cristaliza. Las fusiones tienen lugar a menor temperatura a medida que aumenta el segmento duro, indicando que los cristales formados son más pequeños. En el primer barrido, las endotermas de fusión son múltiples por la heterogeneidad del poliéter de partida y la formación de cristales de diversos tamaños. Esto se produce prácticamente en todos los polímeros con poliéter 2260 en los que éste cristaliza, por lo que ya no volveremos a hacer mención de ello.

Para un mismo contenido de segmento duro, la  $T_g^s$  aumenta al disminuir la longitud del poliéter, y la capacidad de cristalización del poliéter disminuye. Las razones son las mismas que expusimos en los polímeros sin extendedor: restricción de

final de cadena y disolución de segmentos duros en la fase blanda<sup>150-154</sup>.

A altas temperaturas, no encontramos ninguna transición, incluso cuando se elevó la temperatura final del barrido hasta 300°C. En polímeros encontrados en la bibliografía con el mismo segmento duro, tampoco se encontró ninguna transición hasta llegar a la descomposición<sup>112</sup>.

Después del tratamiento a alta temperatura, en todos los polímeros mejoró la segregación. En los polímeros sin capacidad de cristalizar (serie 600 y 970), se manifiesta en una menor  $T_g^s$ , consecuencia de una fase blanda más pura, mientras en la serie 2260 (fig.17) se manifiesta en el mayor porcentaje de polietiléneter capaz de cristalizar; al estar mejor segregada la fase blanda, cristaliza muy rápidamente en los polímeros más blandos (20 y 30%) y no se obtiene exoterma de cristalización; en los de más alto porcentaje (40 y 50%) la rigidez es mayor y ya es posible obtener exoterma de cristalización, aunque también puede por la existencia de mayor interfase. El aumento de  $T_g^s$  de los polímeros de la serie 2260 no indica una mayor mezcla de fases. Al cristalizar el poliéter, la cantidad de segmentos que quedan amorfos se localiza principalmente en la interfase, estando unidos los segmentos a los segmentos duros y a cristales de poliéter, por lo que su movimiento está muy restringido. Por esto la transición es a más alta temperatura, y es muy difusa.

Esta mejora en la segregación con el tratamiento térmico depende de la

temperatura. Para que se produzca en polímeros con segmento duro cristalino, la temperatura debe estar por encima de  $T_g^H$ , para que los segmentos duros no ordenados tengan movilidad para hacerlo y los disueltos en la fase blanda puedan segregarse hacia los dominios de segmento duro, y por debajo de la temperatura de fusión de los segmentos duros, para que éstos no se disgregen y se mezclen las fases<sup>4,13</sup>. En polímeros con segmento duro amorfo, es a temperaturas mayores a  $T_g^H$  cuando se puede producir la mezcla de fases. Hay que aclarar que mezcla de fases no significa aquí que los segmentos lleguen a formar una sola fase; debido a la interconectividad de los dominios, a diferencia de las mezclas de polímeros, éstos siguen existiendo incluso por encima de la temperatura de fusión de los segmentos duros<sup>155</sup>, produciéndose la mezcla en los límites entre dominios. Además, esa mezcla tiene lugar si el segmento blando puede interaccionar con los segmentos duros, como ocurre en poliéteres y poliésteres<sup>22,150</sup>, y no se produce si no puede interaccionar, como ocurre en polialquilos<sup>16,101</sup>.

Como en los polímeros de estas series se produce mejora en la separación de fases nos inclinamos a creer que los segmentos duros de MDI y DDM son cristalinos, lo cual era probable por la estructura similar entre isocianato y extendedor.

### Variación del isocianato y del extendedor

Cuando variamos el isocianato, usando como extendedor el DDM, de estructura

simétrica y por tanto con capacidad de formar estructuras regulares, el MDI (aromático) y el HMDI (alifático), también simétricos, tienen una  $T_g$  que demuestra una buena separación de fases (fig.18), mejor en el HMDI (tabla XV). El TDI (aromático) y el IPDI (alifático), que no son simétricos muestran una  $T_g$  superior a los otros dos, pero mientras en el TDI ese aumento es pequeño, para el IPDI es de gran magnitud, luego hay una gran mezcla de segmentos duros en la fase blanda. También en el porcentaje de polietilénéter cristalizado se observa la misma tendencia.

Cualitativamente se puede estimar que la separación de fases es conducida por la incompatibilidad entre los segmentos duros y blandos, mayor cuando el segmento duro es aromático que cuando introducimos unidades alifáticas, y por eso el TDI muestra mejor separación que el IPDI. Pero también se ve favorecida por la capacidad de ordenamiento de los segmentos duros, y por eso el MDI (polímero 226040) da mejor separación que el TDI y el HMDI que el IPDI. Que la segregación en el HMDI sea mejor incluso que en el MDI (226040) es porque el segmento duro es más corto y puede originar segmentos duros más ordenados y más compactos.

El caso del triisocianato es totalmente diferente. Cada triisocianato significa un punto de entrecruzamiento fijo dentro de la fase blanda, sin capacidad de segregación, por lo que los dominios duros, si se forman serán muy pequeños. Ese impedimento hace que las unidades de triisocianato estén fijas y solubilizadas dentro de la fase blanda, actuando como defectos para la cristalización del polietilénéter, lo que resulta



en un gran incremento de la  $T_g$  y en la ausencia de endotermas de fusión de segmento blando.

**Tabla XV. Transiciones de los polímeros con distinto isocianato y distinto extendedor antes y después (') del tratamiento a alta temperatura.**

Polímero	$T_g$	$T_g'$	$T_c$	$T_c'$	$T_f^s$	$T_f'^s$	%OE	%OE'	$T_f^{ss}$
TDI	-48	-40	-23	-14	27	34	7,0	10	-
HMDI*	-57	-49	-40	-	15/44	37	17	30	260
		-50		-31		34		42	
IPDI	-38	-44	-	3	43	33	4,0	18	-
RF	-20	-6	-	-	-	-	-	-	-
DDE	-51	-45	-24	-	24	39	14	31	-
TDA	-41	-38	-	8	46	34	0,4	7,8	-
MPD	-43	-49	-	-23	23/45	30	1,0	21	-
TDITDA	-43	-46	-	-10	44	24	0,2	2,4	-
TDIMPD	-21	-52	-	-25	-	24	-	13	-

%OE: porcentaje de óxido de etileno cristalizado.

$T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_f^s$ ,  $T_f'^s$ : temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión del segmento blando, y fusión del segmento duro.

HMDI\*: el tratamiento a alta temperatura se realizó primeramente hasta 230°C, antes de la endoterma de fusión, y posteriormente hasta 300°C, sobrepasando la endoterma.

En el barrido a alta temperatura, no encontramos ninguna transición excepto para el polímero HMDI, que presenta una endoterma de fusión asociada a la fusión de los segmentos duros cristalinos. Para los polímeros TDI y IPDI, en los cuales el segmento duro es amorfo, no se encontró la  $T_g^H$ ; esto es bastante frecuente porque

debido a la rigidez de los segmentos duros, el salto en la capacidad calorífica es muy pequeño y difícil de detectar, y más aún cuando en el segmento duro hay disolución desegmento blando, que ensancha la transición. Para el MDI (226040), ya vimos que debe ser cristalino pero que descompone antes de fundir (o durante la fusión) y no se detecta la endoterma correspondiente.

Después del tratamiento a alta temperatura (hasta 230°C en el HMDI, es decir antes de la fusión de los segmentos duros) la segregación de fases mejora en los polímeros con segmento duro cristalino, MDI (226040) y HMDI (fig.19). Para el TDI, esa temperatura está por encima de su  $T_g^H$  (como veremos en propiedades dinámicas) y provoca que haya una mayor mezcla de segmentos en la interfase, como vemos por  $T_g^S$ , aunque mejora ligeramente la cristalización del segmento blando, seguramente por la migración de unidades urea hacia la interfase. Para el polímero de IPDI la temperatura del tratamiento también está por encima de su  $T_g^H$ , pero sorprendentemente, la separación mejora ostensiblemente, disminuyendo  $T_g^S$  y aumentando en gran proporción la cristalización del segmento blando. La explicación de este hecho no es nada fácil. El origen de este comportamiento podría estar en que, debido a la mayor compatibilidad del IPDI con el segmento blando, éste podría cristalizar incluso con unidades cortas de segmento duro, formando un eutéctico. Debido a que la fase que cristaliza no es segmento blando puro, la exoterma de cristalización se sitúa a una temperatura anormalmente alta. Se ha reportado la existencia de este tipo de eutécticos entre unidades urea y poli(óxido de etileno) con

endotermas de fusión en torno a los  $30^{\circ}\text{C}^{143}$ . Este eutéctico mejora la separación en las interfases y disminuye  $T_g^s$ .

Cuando en el HMDI se efectuó el tratamiento térmico por encima de la fusión la  $T_g^s$  apenas varía, obtenemos exoterma de cristalización y mayor cristalización del segmento blando (fig.20). Lo único que produce el tratamiento es una migración de parte de los segmentos duros disueltos hacia la interfase, dejando más fase blanda pura pero limitando un tanto su cristalización.

Si variamos el extendedor usando como isocianato el MDI, de estructura simétrica, tanto DDM (226040) como DDE, de estructura simétrica y capaces de formar segmentos duros ordenados, tienen una  $T_g^s$  similar, que indica una buena separación de fases (tabla XV). La TDA y la MPD (fig.21), la primera de estructura asimétrica y la segunda sustituida en *meta* y que por ello formará segmentos duros poco ordenados, tienen una  $T_g^s$  superior a las otras dos y el segmento blando prácticamente no cristaliza, luego hay mayor cantidad de segmentos duros disueltos en la fase blanda.

A altas temperaturas no se encontró ninguna transición. En el DDE como en el DDM (226040) el segmento duro será cristalino pero se descompondrá antes de fundir.

Después del tratamiento térmico, tanto DDE como MPD mejoran la segregación

de fases y disminuye  $T_g^s$  y aumenta la cristalización del segmento blando (fig.22). Para el TDA nos encontramos con un comportamiento igual al IPDI, por lo que se le aplica el mismo razonamiento.

Si tanto el isocianato como el extendedor están sustituidos en *meta*, TDITDA y TDIMPD, se produce mezcla de segmentos, pero para el TDITDA es mucho menor del esperado (tabla XV y fig.23). El comportamiento del TDITDA sólo se podría explicar porque siendo iguales tanto isocianato como extendedor, puedan adoptar algún tipo de ordenamiento que favorezca la segregación. La cristalización del segmento blando en ambos apenas existe.

En el tratamiento a alta temperatura no se encontró transición alguna.

Después del tratamiento a alta temperatura (fig.24), la separación mejoró en ambos sin que se pueda encontrar una explicación salvo la ya comentada de la migración de segmentos disueltos hacia la interfase.

#### Variación del método de síntesis

Las propiedades térmicas de los polímeros sintetizados en disolución se encuentran registrados en la tabla XVI y fig.25.

**Tabla XVI. Transiciones de los polímeros sintetizados en disolución antes y después (') del tratamiento a alta temperatura.**

Polímero	Tg	Tg'	Tc	Tc'	Tf <sup>s</sup>	Tf' <sup>s</sup>	%OE	%OE'	Tf <sup>u</sup>
226040DON	-51	-45	-28	-	29	38	25	35	-
IPDIDON	-36	-45	-	-10	44	40	1'7	43	-

%OE: porcentaje de óxido de etileno cristalizado.

Tg, Tc, Tf<sup>s</sup>, Tf'<sup>s</sup>: Temperatura de transición vítrea, cristalización y fusión de segmento blando, y fusión de segmento duro.

No hay apenas diferencia entre la Tg del polímero sintetizado en masa y la del polímero sintetizado en disolución en el caso del IPDI. La segregación de fases es pues comparable en polímeros sintetizados por ambos métodos. Para el polímero de DDM (226040 y 226040DON) en cambio, la capacidad de cristalización del poliéter ha aumentado ostensiblemente, llevándonos a la idea de una segregación de fases más completa. La síntesis en disolución produce segmentos duros más largos, que mejoran la separación de fases.

A alta temperatura no se encontró transición alguna.

El tratamiento a alta temperatura modifica la segregación en ambos polímeros, mejorándola (fig.26). El segmento blando cristaliza en mayor proporción, principalmente en el IPDIDON, que sufre un incremento espectacular ya que inicialmente apenas cristalizaba. La diferencia con el polímero sintetizado en masa es

que ya no existe la exoterma a alta temperatura. Ahora los segmentos duros son largos, y la fase que cristaliza es segmento blando puro.

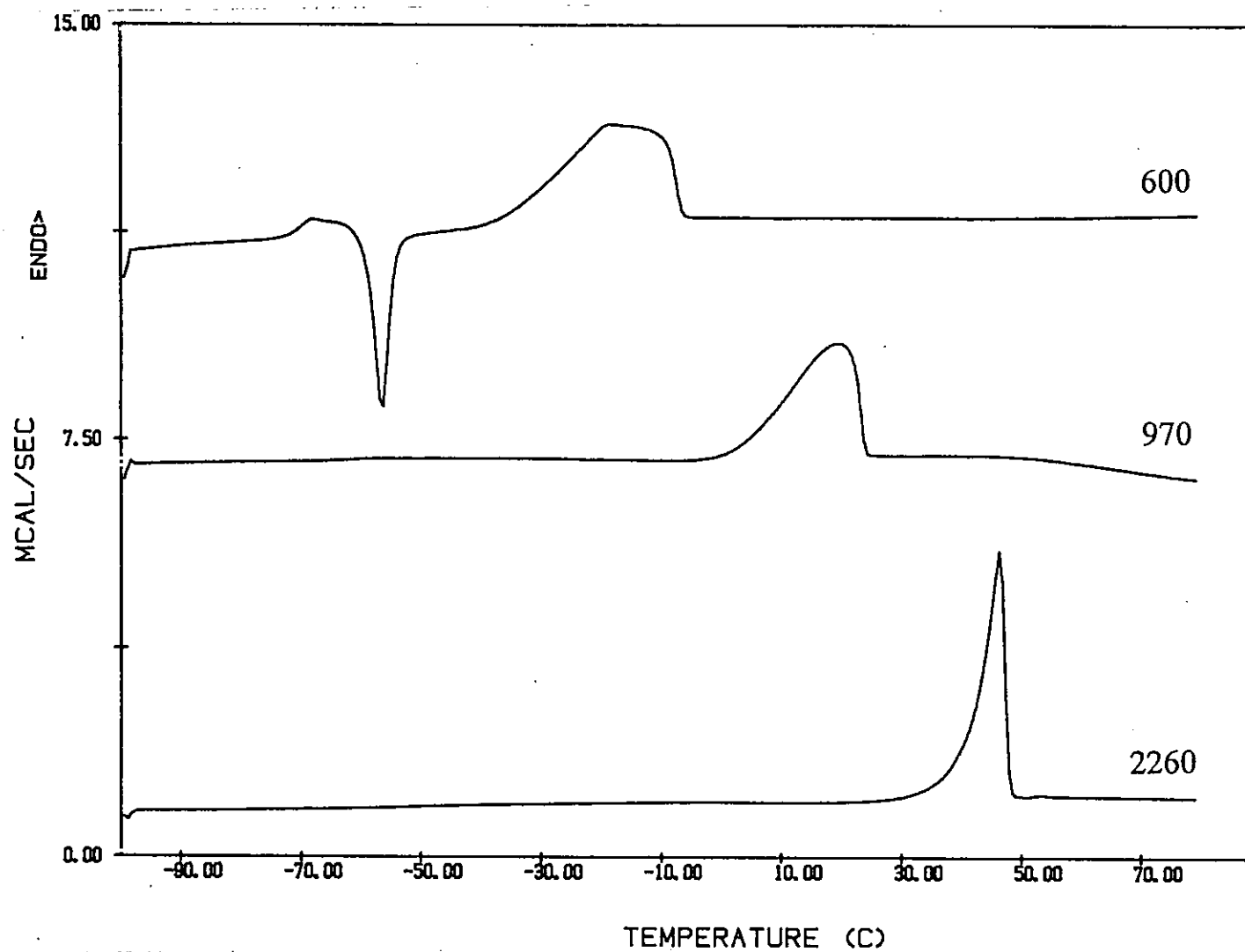


Figura 12. Barrido a baja temperatura de los poliésteres de partida.

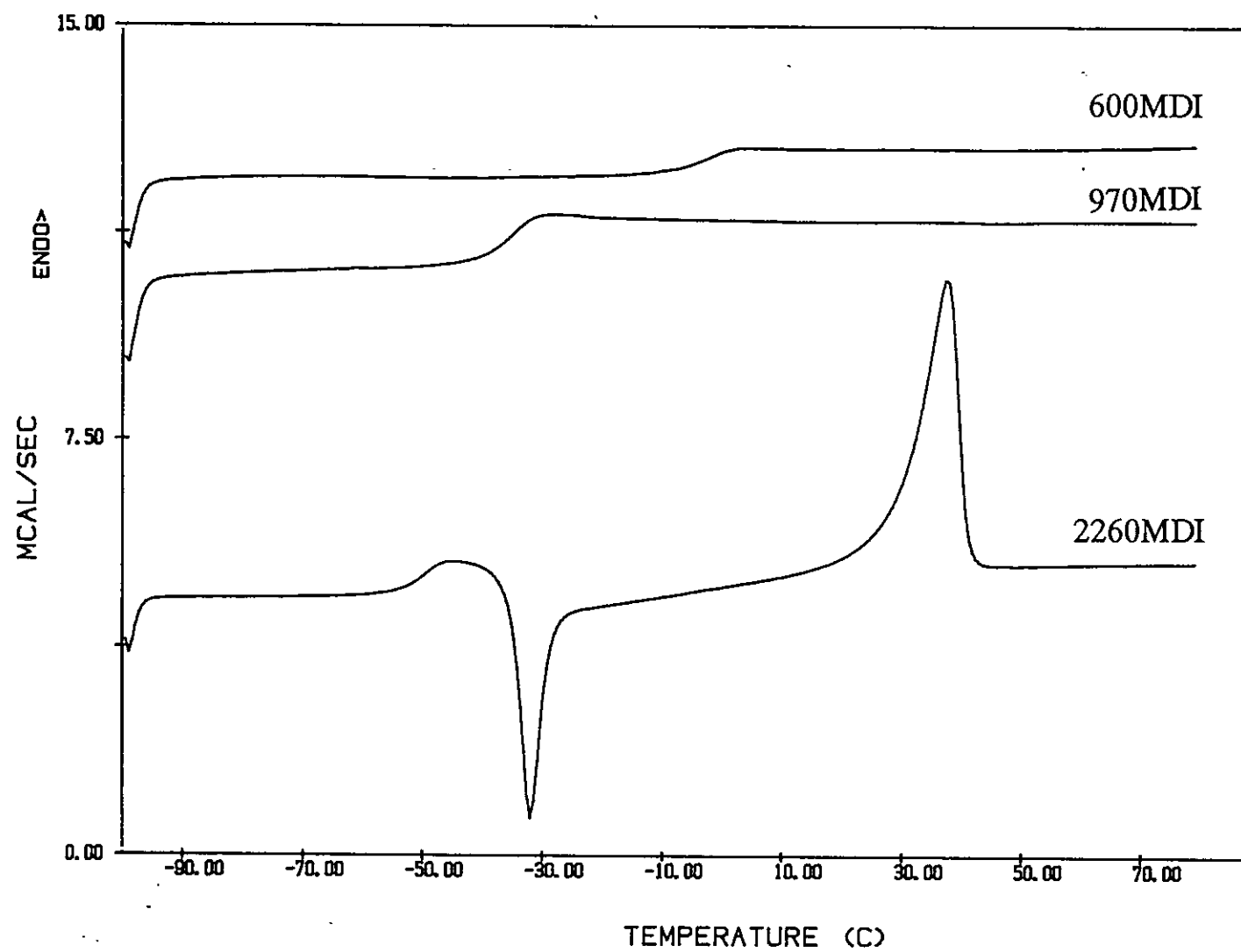


Figura 13. Barrido a baja temperatura de los polímeros sin extendedor.



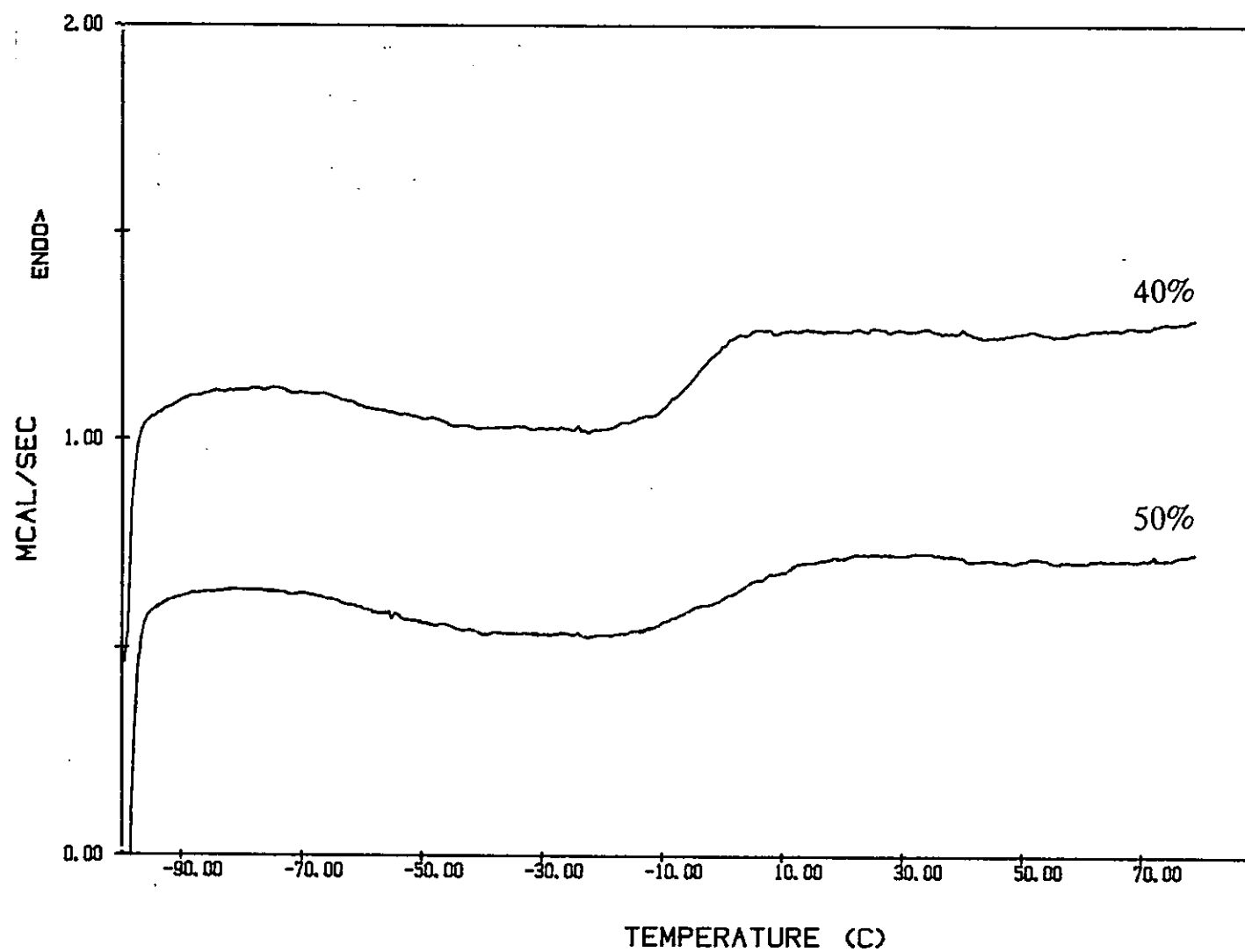


Figura 14. Barrido a baja temperatura de los polímeros de la serie 600.

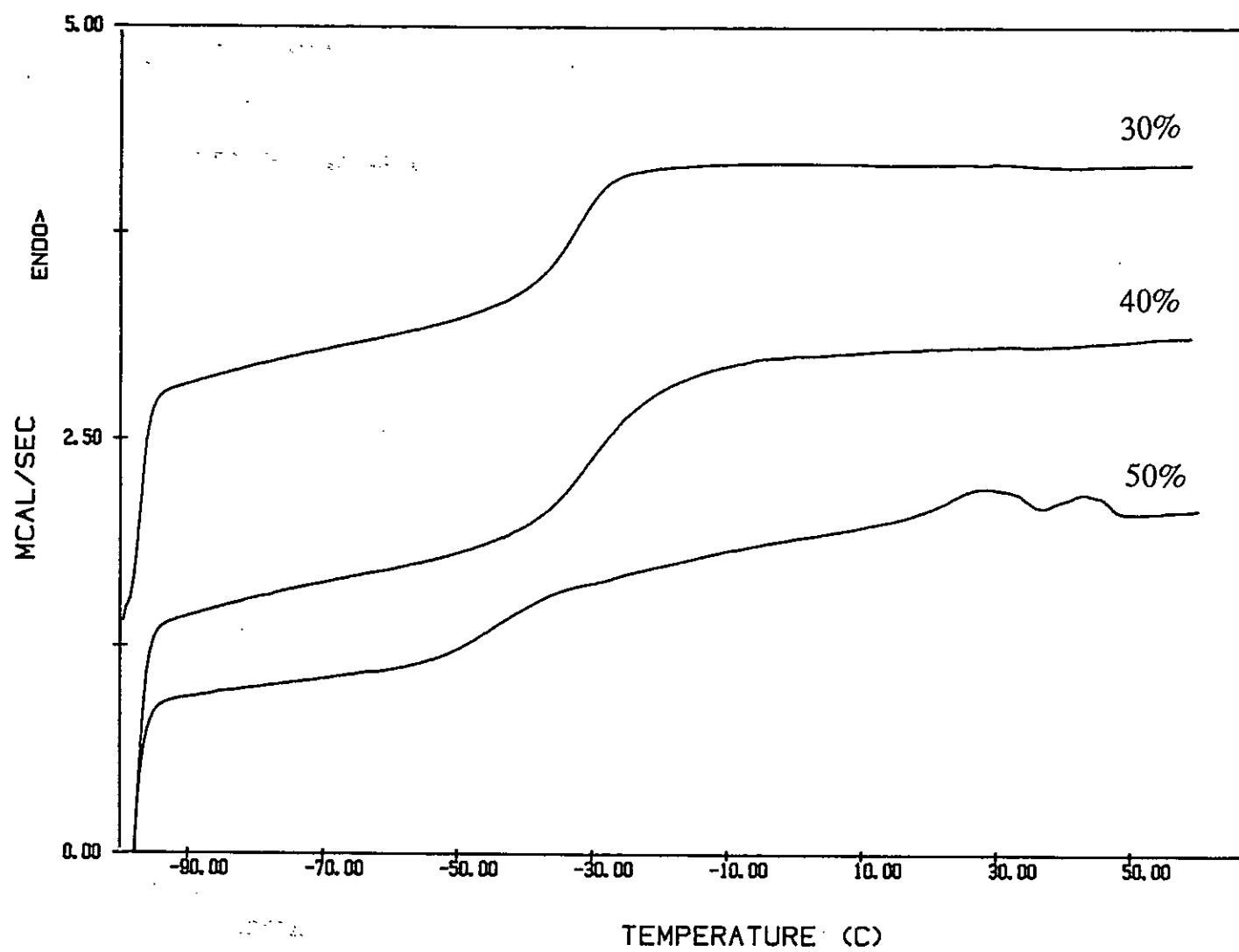


Figura 15. Barrido a baja temperatura de los polímeros de la serie 970.

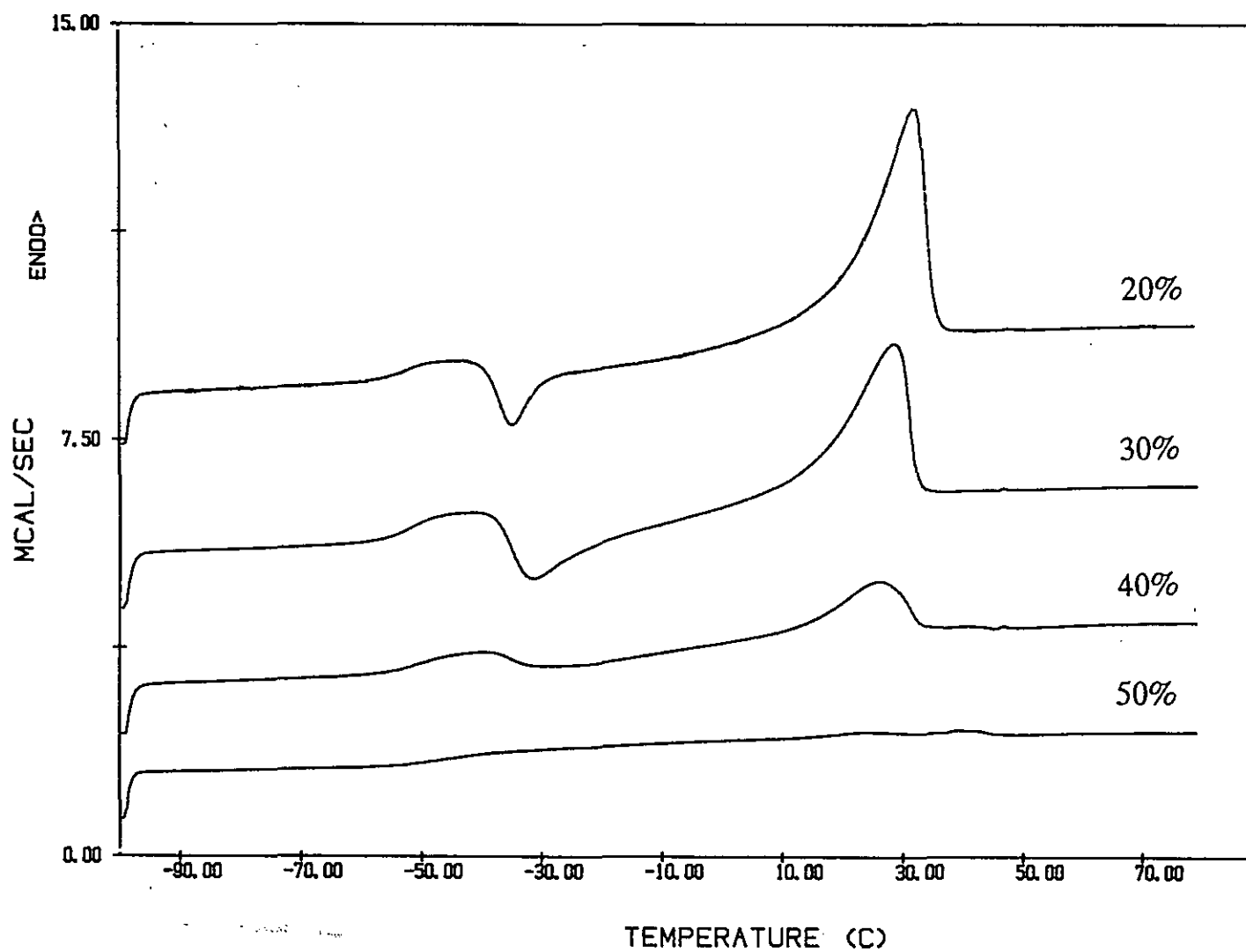


Figura 16. Barrido a baja temperatura de los polímeros de la serie 2260.

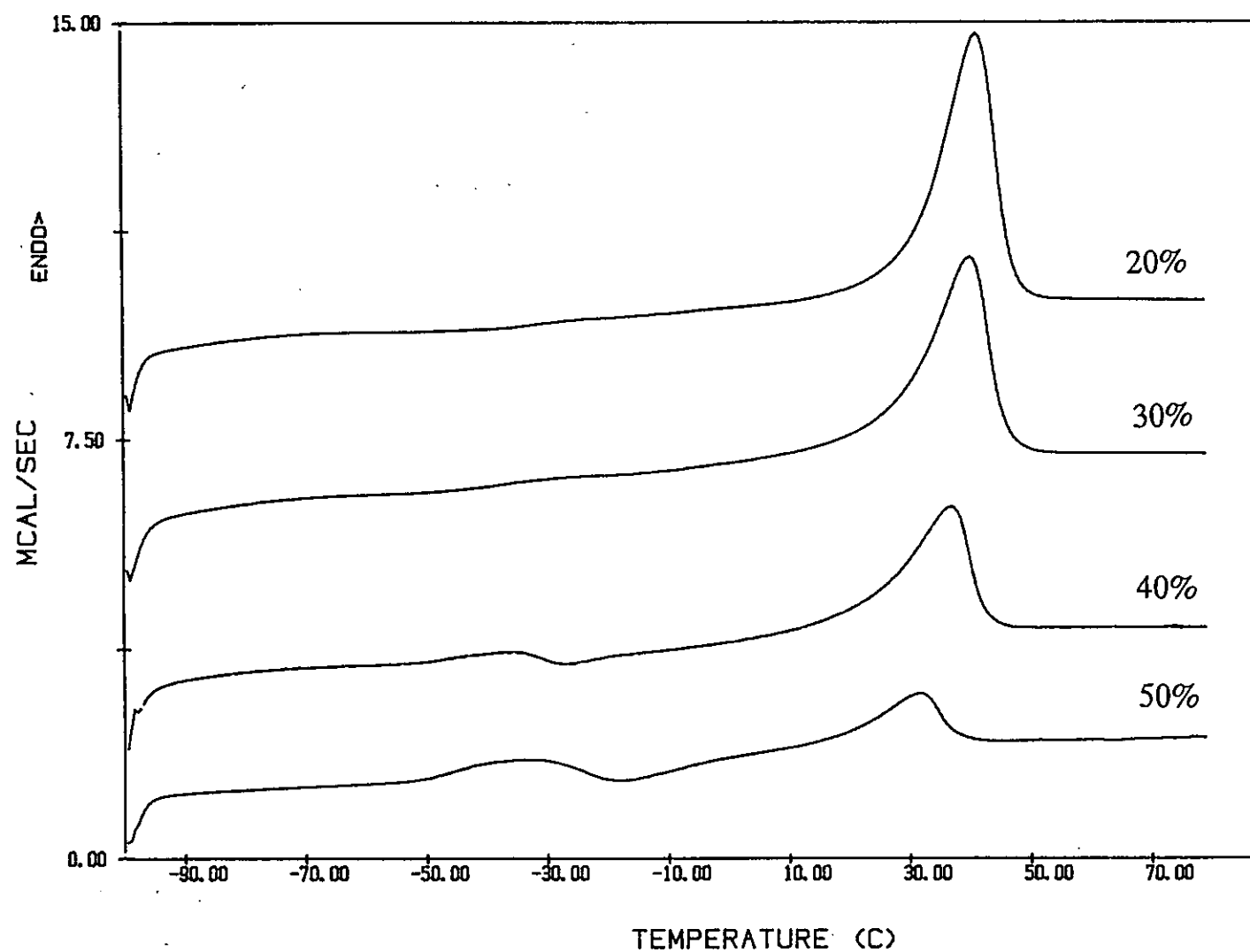


Figura 17. Barrido a baja temperatura de los polímeros de la serie 2260 tras el tratamiento térmico a alta temperatura.

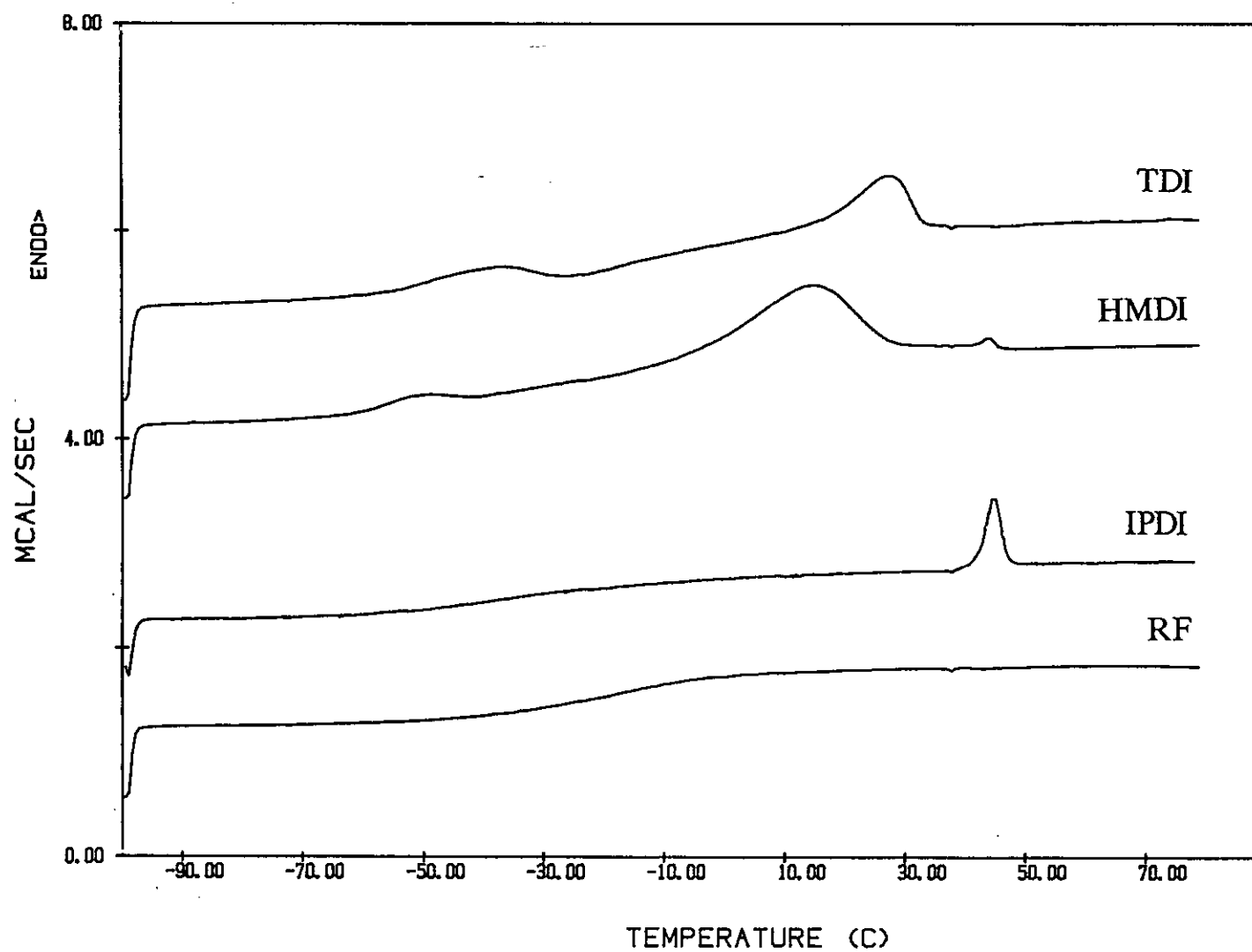


Figura 18. Barrido a baja temperatura de los polímeros con distinto isocianato.

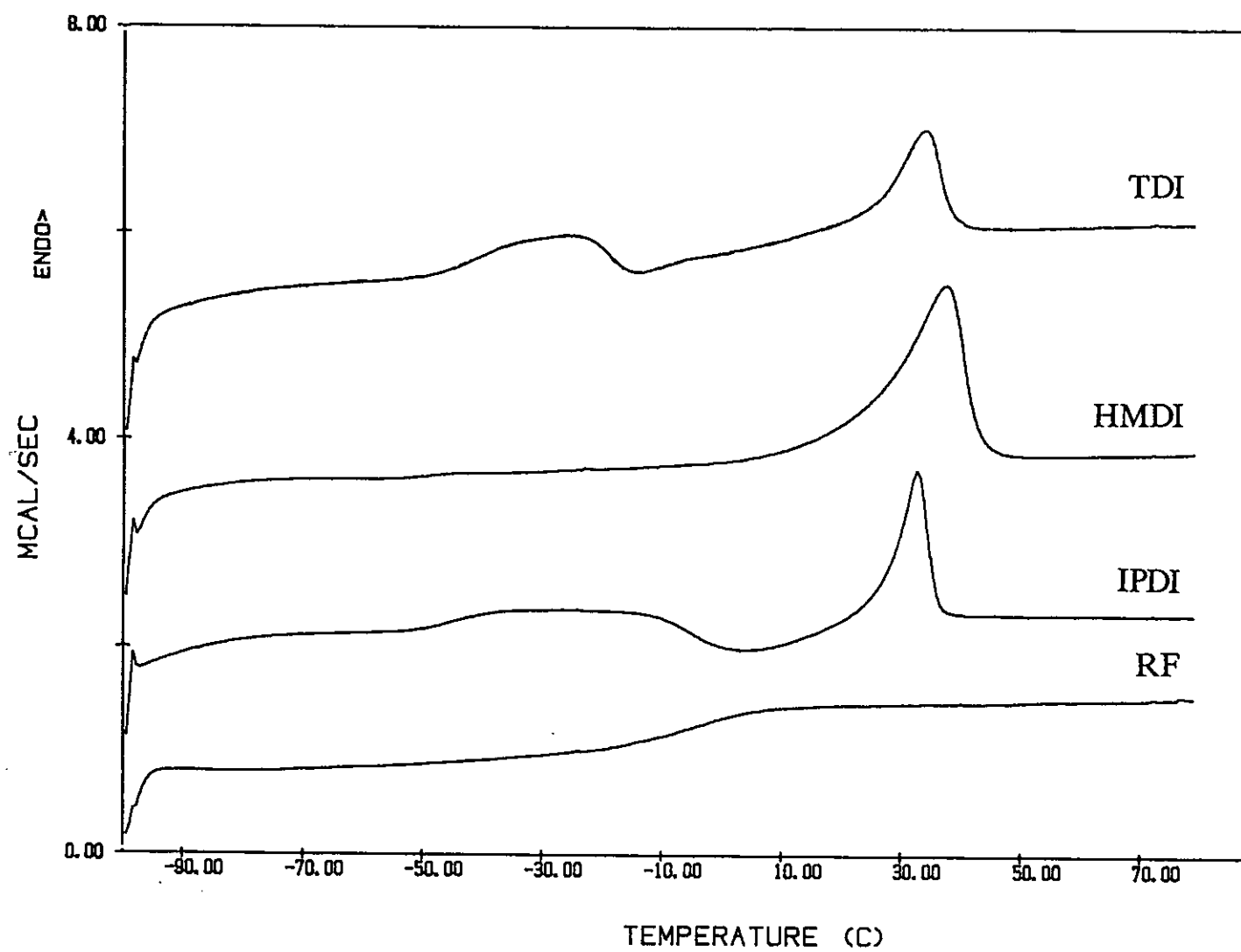


Figura 19. Barrido a baja temperatura de los polímeros con distinto isocianato tras el tratamiento térmico a alta temperatura.

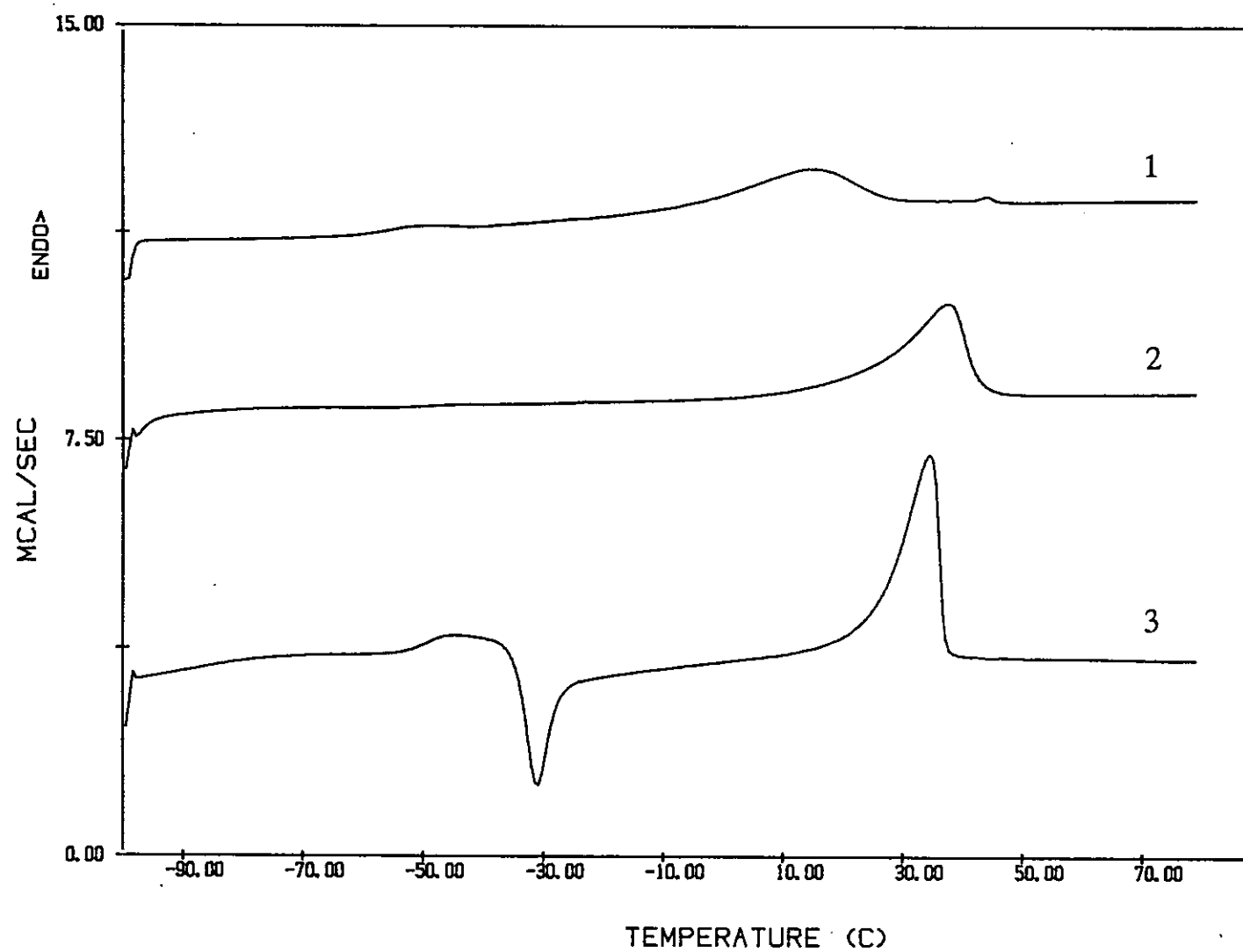


Figura 20. Barrido a baja temperatura del polímero HMDI: (1) Sin tratamiento térmico previo. (2) Tratado a 230°C. (3) Tras fundir el segmento duro.

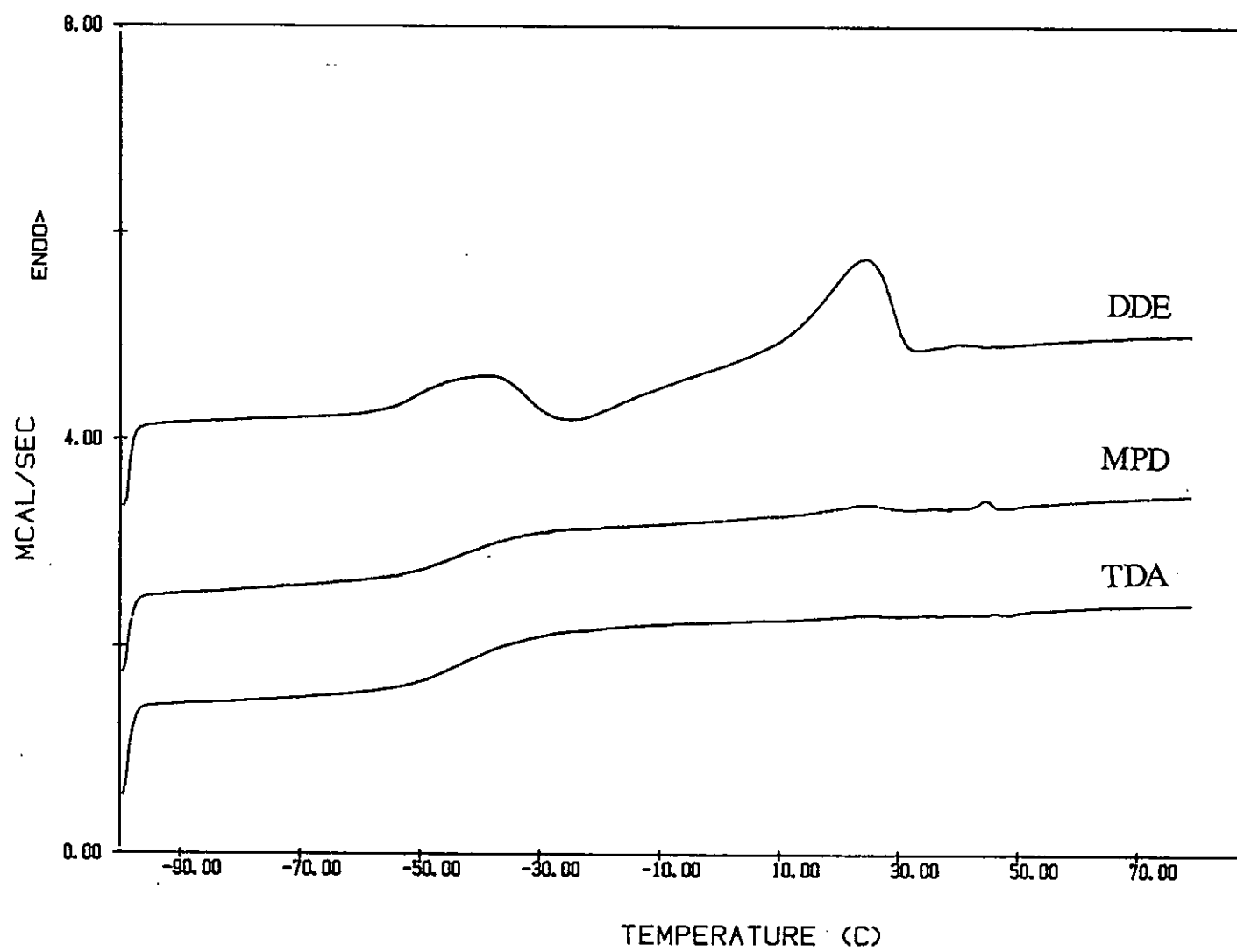


Figura 21. Barrido a baja temperatura de los polímeros con distinto extendedor.



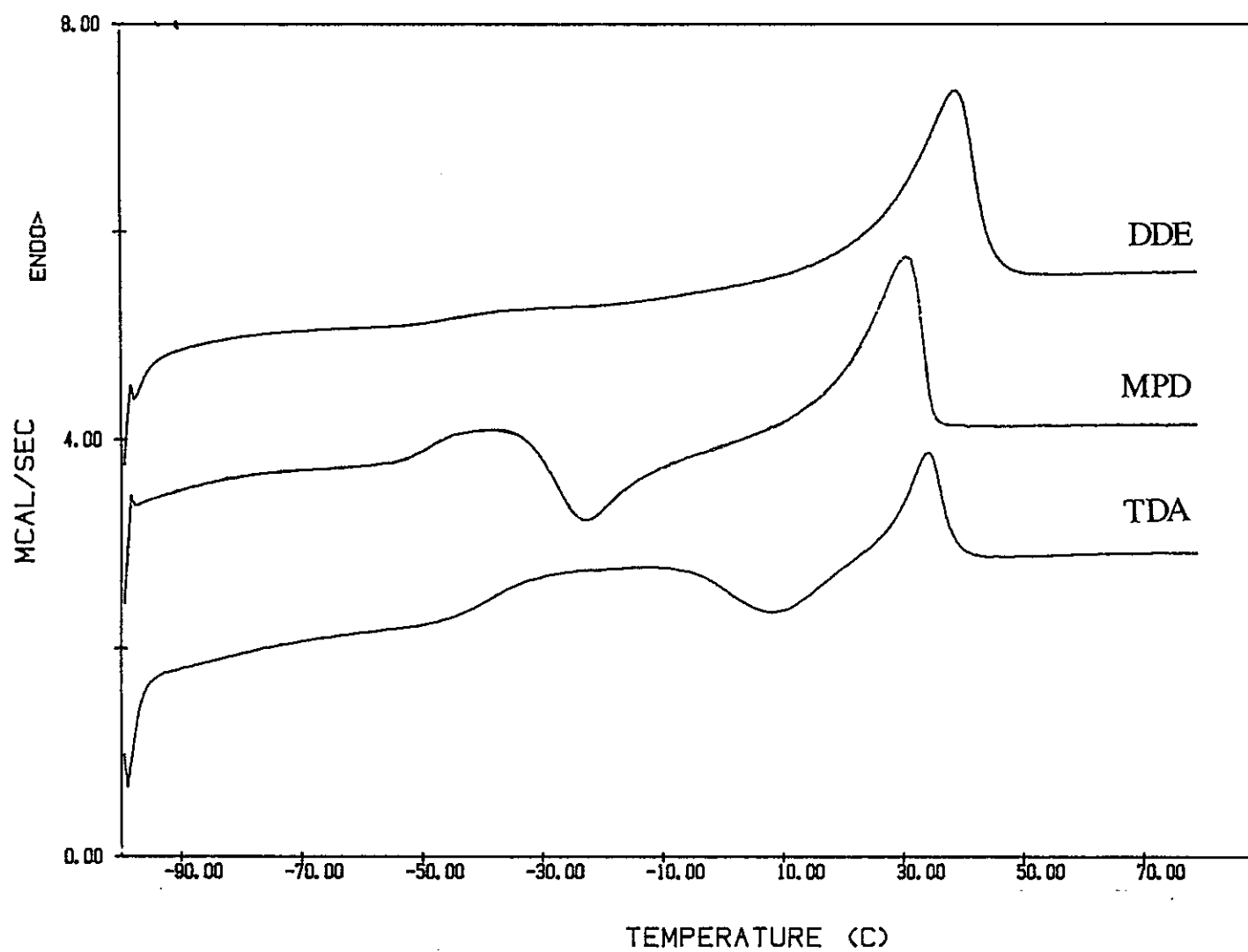


Figura 22. Barrido a baja temperatura de los polímeros con distinto extendedor tras el tratamiento térmico a alta temperatura.

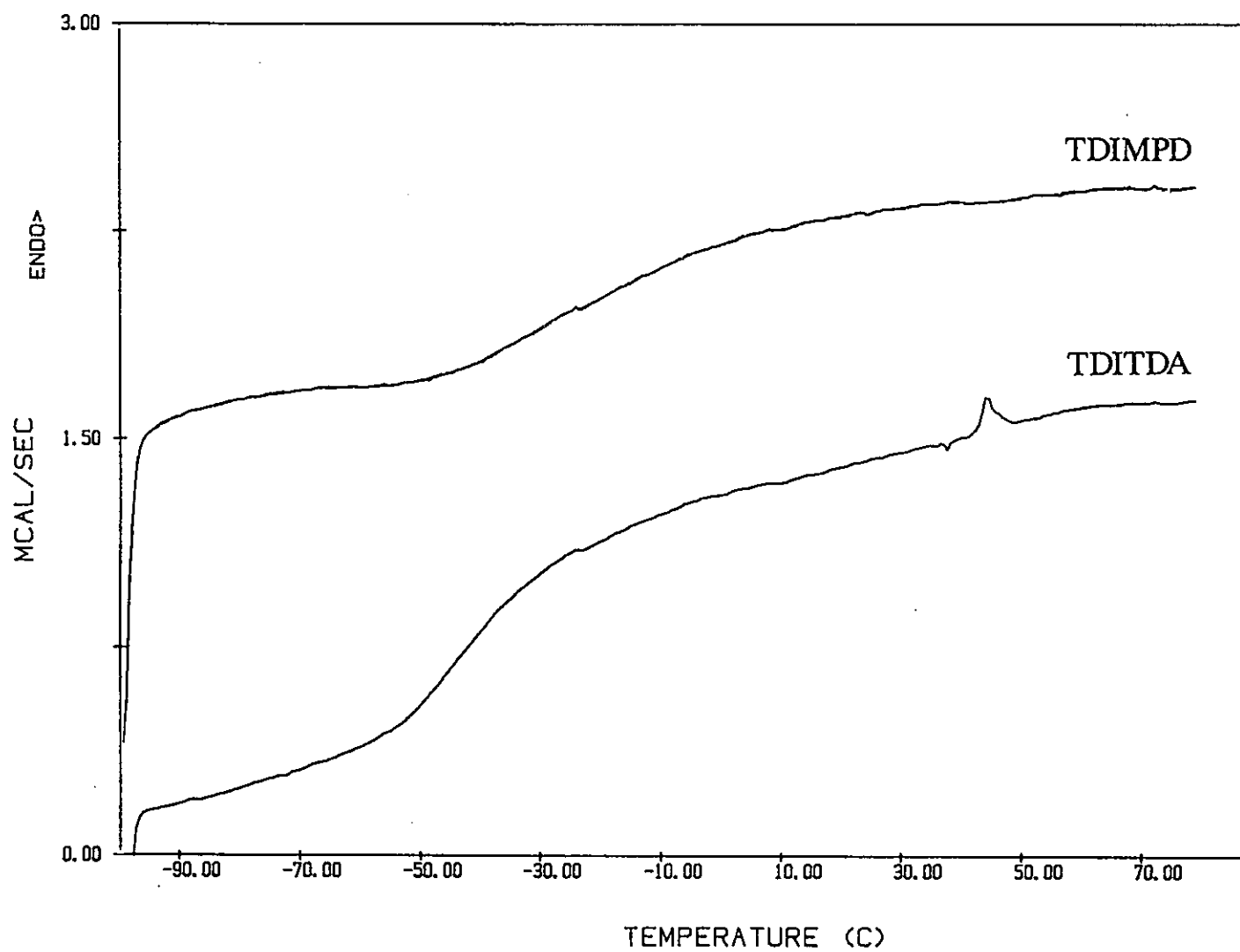


Figura 23. Barrido a baja temperatura de los polímeros con isocianato y extendedor sustituidos en *meta*.

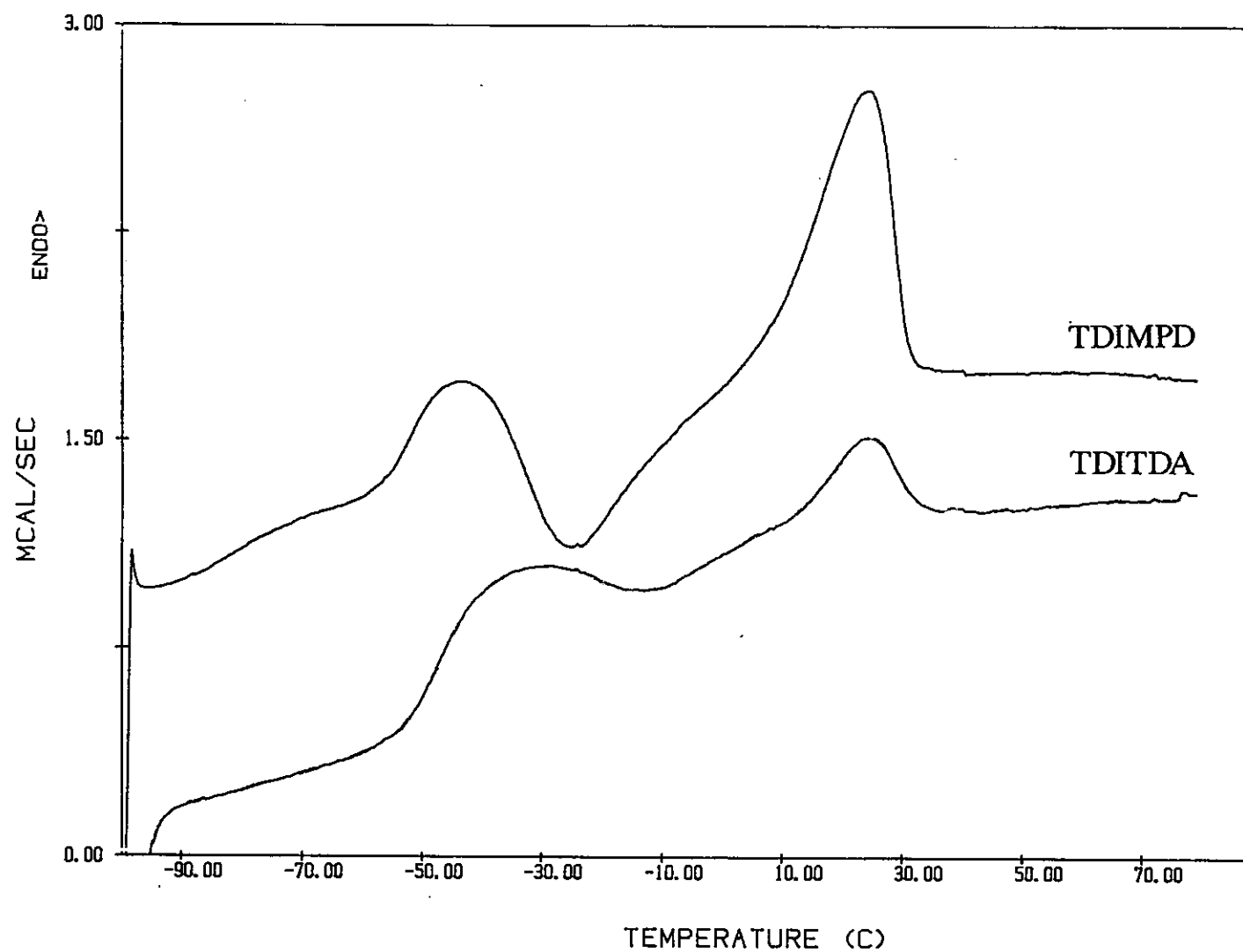


Figura 24. Barrido a baja temperatura de los polímeros con isocianato y extendedor sustituidos en *meta* tras el tratamiento a alta temperatura.

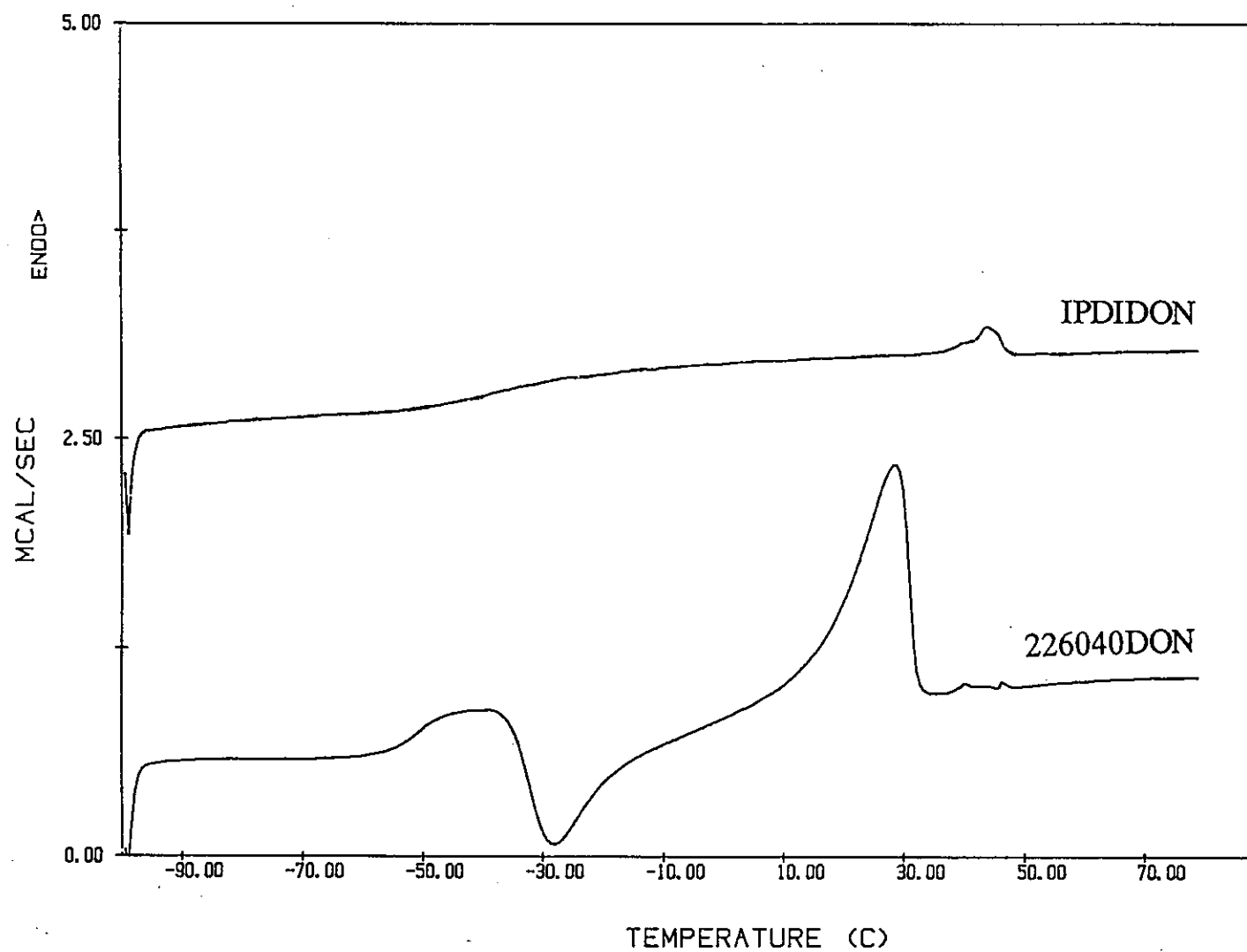


Figura 25. Barrido a baja temperatura de los polímeros sintetizados en disolución .

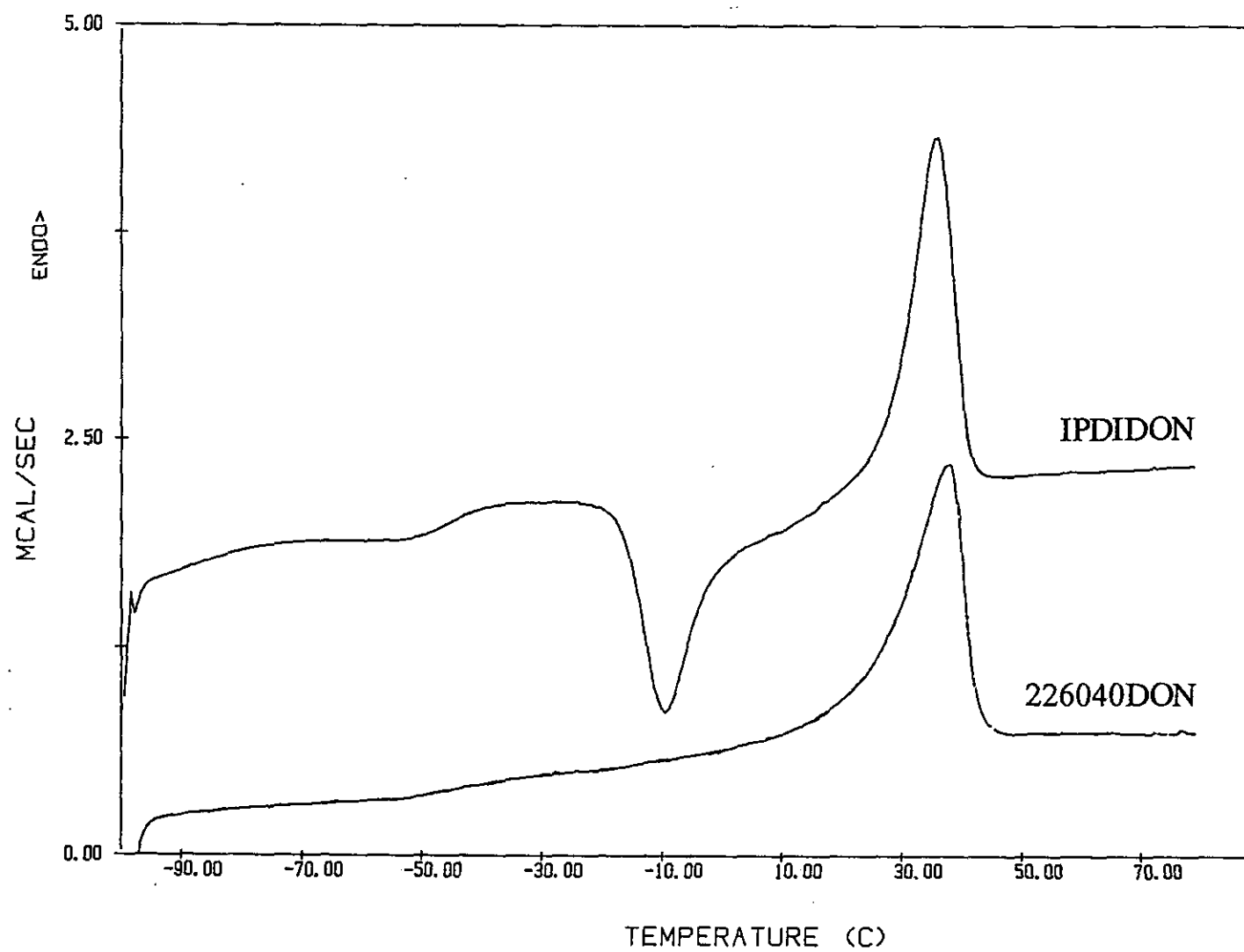


Figura 26. Barrido a baja temperatura de los polímeros sintetizados en disolución tras el tratamiento a alta temperatura.

### 3.7. PROPIEDADES DINAMICAS (DMA)

Las propiedades dinámicas suministran información sobre las características térmicas de los polímeros y sobre su comportamiento a bajas deformaciones.

Las medidas se realizaron a una frecuencia de 1 Hz, desde baja temperatura hasta 230°C.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se midió como el máximo en el módulo de pérdida ( $E''$ ).

#### *Variación del porcentaje de bloque duro y de la longitud del poliéter*

En todos los polímeros encontramos una caída en el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) como consecuencia de la transición vítrea del segmento blando. Esa caída es más ancha al aumentar el porcentaje de bloque duro en las series 600 (fig.27) y 970 (fig.29), mientras en la serie 2260 (fig.31) es prácticamente igual para todos los polímeros de la serie. En esta serie se produce una segunda pérdida de módulo producida por la fusión de los segmentos blandos, que para esa longitud de poliéter tiene capacidad de cristalizar (indicada por la flecha).

Posteriormente los polímeros entran en la zona de "plateau", donde el módulo

es relativamente independiente de la temperatura. La magnitud del "plateau" aumenta con el porcentaje de bloque duro (tabla XVII).

**Tabla XVII. Resultados para los polímeros con distinta longitud de poliéter y distinto contenido de bloque duro.**

Polímero	Tg <sup>s</sup>	E' (50°C)	E' (60°C)/E' (160°C)
600-40	-4	39	1,3
600-50	10	171	2,6
970-30	-41	15	1,3
970-40	-33	58	1,6
970-50	-22	214	2,2
2260-20	-47	8	1,2
2260-30	-47	23	1,2
2260-40	-44	62	1,2
2260-50	-44	115	1,1

Tg<sup>s</sup>: en °C. E': en MPa.

Finalmente, por encima de 200°C, se inicia un ligero aumento de la magnitud del módulo, que se puede atribuir a que a esta temperatura los segmentos duros adquieren suficiente movilidad y pueden ordenarse mejor. Esto confirma los resultados obtenidos en DSC, en los que encontramos una mejor segregación tras el tratamiento a alta temperatura. En el experimento dinámico la mejora de la segregación se va produciendo durante la experiencia, aumentando el módulo. Salvo en el polímero del

20% de la serie 2260, que por su pobreza de propiedades falla sobre los 150°C, el resto de polímeros mantiene sus propiedades hasta los 230°C sin que se alcance la fusión de los segmentos duros, lo que muestra la alta resistencia a la temperatura de estas poliureas.

La relación  $E'(60^{\circ}\text{C})/E'(160^{\circ}\text{C})$ , que da idea de la estabilidad dimensional a alta temperatura, es mejor para la serie 2260 que para las series 600 y 970.

La  $T_g$  del segmento blando, recogida en la **tabla XVII**, en las series 600 y 970, aumenta con el contenido de segmento duro y se hace más ancha, lo que supone un incremento en la mezcla de segmentos duros y blandos. En la serie 2260,  $T_g^s$  es prácticamente igual para todos los porcentajes de segmento duro, indicando una buena separación de fases independiente del contenido de segmento duro. La transición es ancha debido a que el segmento blando está cristalizado, lo que aumenta la temperatura de relajación<sup>32,150,156</sup>. Esto ocurre en todos los polímeros semicristalinos, como por ejemplo, polietileno, poli(etilen tereftalato) o poli(etileno/propileno)<sup>157-159</sup>. La diferencia entre los valores de  $T_g^s$  por DSC y DMA es debido a las diferencias experimentales entre las dos técnicas, pero siguen las mismas tendencias<sup>111,156</sup>.

El módulo de almacenamiento ( $E'$ ) aumenta con el porcentaje de segmento duro como consecuencia de su naturaleza reforzante<sup>101,160</sup>. La caída de módulo en la serie 2260 como consecuencia de la fusión del segmento blando es porque el segmento



blando cristalino hace también de reforzante<sup>83,123,124</sup>.

Para un contenido de bloque duro dado, la mezcla de segmentos aumenta al disminuir la longitud del poliéter. Estos resultados están en concordancia con los de DSC.

En las series 600 y 970, las curvas de  $\tan \delta$  (fig.28 y 30) manifiestan un ensanchamiento de la zona de transición con el aumento del segmento duro por la mayor mezcla de segmentos y la mayor interfase entre los dominios<sup>37</sup>. La magnitud en  $\tan \delta$  en la zona de transición disminuye con el aumento del porcentaje de segmento duro, y para un porcentaje de segmento duro aumenta al disminuir la longitud del poliéter; esto significa que, en el caso de aplicaciones dinámicas, los de menor longitud de poliéter y menor porcentaje de segmento duro, producen una mayor generación de calor interno. Para este intervalo de temperaturas, los polímeros con mejor comportamiento serían los de la serie 2260 (fig.32). Una vez sobrepasada la temperatura de la transición sin embargo, la magnitud es aproximadamente igual para todas las series, lo que les haría igualmente aptos para su aplicación a altas temperaturas.

#### *Variación del isocianato y del extendedor*

Con respecto a la variación del módulo elástico con la naturaleza del isocianato,

se encuentran valores similares en el "plateau" (fig.33) para MDI (226040) y TDI (ambos aromáticos), y ligeramente más alto en el HMDI (alifático). Los tres tienen valores muy superiores a IPDI y RF, que son elastómeros blandos.

A altas temperaturas, con el MDI y el RF no se produce la caída de módulo, fenómeno que sí se produce en los demás. En el TDI, por su estructura asimétrica y la presencia del grupo metilo, contiguo a uno de los enlaces, no se favorece una buena asociación en los agregados duros, que explica la pérdida de propiedades que se inicia a los 180°C como consecuencia del flujo de los segmentos duros<sup>156</sup>, y que debe considerarse la  $T_g^H$  no encontrada en DSC. En el caso del HMDI se produce una caída progresiva en el módulo a una temperatura inferior a la de fusión de los segmentos duros; esto es porque durante el ensayo se produce una generación de calor interno que aumenta la temperatura interna de la muestra respecto a la exterior, alcanzando la temperatura de fusión a más bajas temperaturas (además hay que tener en cuenta que la temperatura de fusión dada en DSC corresponde al máximo de la endoterma, luego el inicio de la fusión es a más bajas temperaturas). El IPDI, al ser muy blando, alcanza muy altos alargamientos con pequeños valores de tensión, por lo que se salía de las prestaciones del aparato y no fue posible efectuar el ensayo a alta temperatura.

Las temperaturas de transición vítrea (tabla XVIII) muestran que el triisocianato tiene gran mezcla de segmentos. También el polímero de TDI muestra un cierto grado de mezcla, siendo la mejor separación para el polímero de HMDI. Estos

resultados vuelven a estar en consonancia con los de DSC.

**Tabla XVIII. Resultados para los polímeros con distinto isocianato y distinto extendedor.**

Polímero	Tg <sup>s</sup>	E'(50°C)	E'(60°C)/E'(160°C)
<b>TDI</b>	-40	80	2,2
<b>HMDI</b>	-52	110	2,1
<b>IPDI</b>	-40	5	
<b>RF</b>	-17	7	0,7
<b>DDE</b>	-46	52	1,2
<b>TDA</b>	-38	41	1,1
<b>MPD</b>	-45	122	1,1
<b>TDITDA</b>	-38	41	1,1
<b>TDIMPD</b>	-26	143	1,2

Tg<sup>s</sup>: en °C. E': en MPa.

En  $\tan \delta$  (fig.34), la magnitud mayor es para los elastómeros blandos, IPDI y RF, y la inferior para el HMDI, que resultaría más apto para una aplicación en condiciones dinámicas.

La presencia de una Tg de segmento blando a baja temperatura y una caída por la pérdida de cohesión de los agregados de segmento duro a alta temperatura en los polímeros de TDI y HMDI demuestran la existencia de una morfología en dos fases

separadas como consecuencia de la incompatibilidad de los segmentos. Esa misma morfología debe estar presente en los demás polímeros, y aunque no se produzca caída en ese intervalo, es de esperar que se produzca a más alta temperatura.

Cuando se varía el extendedor, las curvas del módulo de almacenamiento (fig.35) son similares para DDM (226040), DDE (ambos con sustitución en *para*) y TDA, y alcanza un "plateau" superior en MPD; una mayor mezcla en la interfase de los segmentos explicaría ese mayor módulo por una mejor interconectividad de los dominios. A alta temperatura, el polímero TDA alcanza la  $T_g^H$  y se produce la caída del módulo, mientras que para el polímero MPD no, luego tiene una  $T_g^H$  superior a 230°C. Si observamos sus  $T_g^S$  (tabla XVIII), es similar en los tres polímeros lo que conduce a la idea de una separación de fases idéntica. El valor de  $\tan \delta$  (fig.36) también es ligeramente superior para TDA, llevando a la idea de una mayor mezcla de fases.

Por último, si tanto el isocianato como el extendedor están sustituidos en *meta*, se obtienen valores del módulo (fig.37) altos. En ninguno de ellos se produce caída en el módulo, luego su  $T_g^H$  está por encima de los 230°C. El valor de la  $T_g$  (tabla XVIII) del TDIMPD, superior al resto de polímeros con poliéter 2260, muestra que se produce una mezcla de segmentos; las unidades urea disueltas en la fase de segmento blando, pueden asociarse entre sí, formando agregados que, aunque pequeños para detectarse, actúan como entrecruzamiento adicional, incrementando el valor del módulo. El valor

de  $\tan \delta$  es alto (fig.38), y en un intervalo ancho; en una aplicación en condiciones dinámicas sería el polímero de poliéter 2260 que generaría más calor interno y, previsiblemente, fallaría antes.

### Variación del método de síntesis

Los polímeros sintetizados en disolución muestran valores de  $T_g$  (tabla XIX), similares a los de los correspondientes polímeros sintetizados en masa. Lo mismo ocurre con la magnitud de  $\tan \delta$  (fig.40). La diferencia más notable es el valor del módulo ligeramente mayor para los polímeros sintetizados en disolución (fig.39), sobre todo en el caso del IPDIDON, que ya puede ser medido hasta alta temperatura. Esto es debido a que en estos polímeros los segmentos duros son más largos, lo que produce dominios duros más grandes, y en el caso del 226040DON, más perfectos y cristalinos. En el IPDIDON se alcanza la  $T_g^H$  sobre los 180°C, produciendo la caída drástica del módulo.

**Tabla XIX. Resultados para los polímeros sintetizados en disolución.**

Polímero	$T_g^S$	$E'(50^\circ\text{C})$	$E'(60^\circ\text{C})/E'(160^\circ\text{C})$
226040DON	-47	90	1,4
IPDIDON	-39	9	0,8

$T_g^S$ : en °C.  $E'$ : en MPa

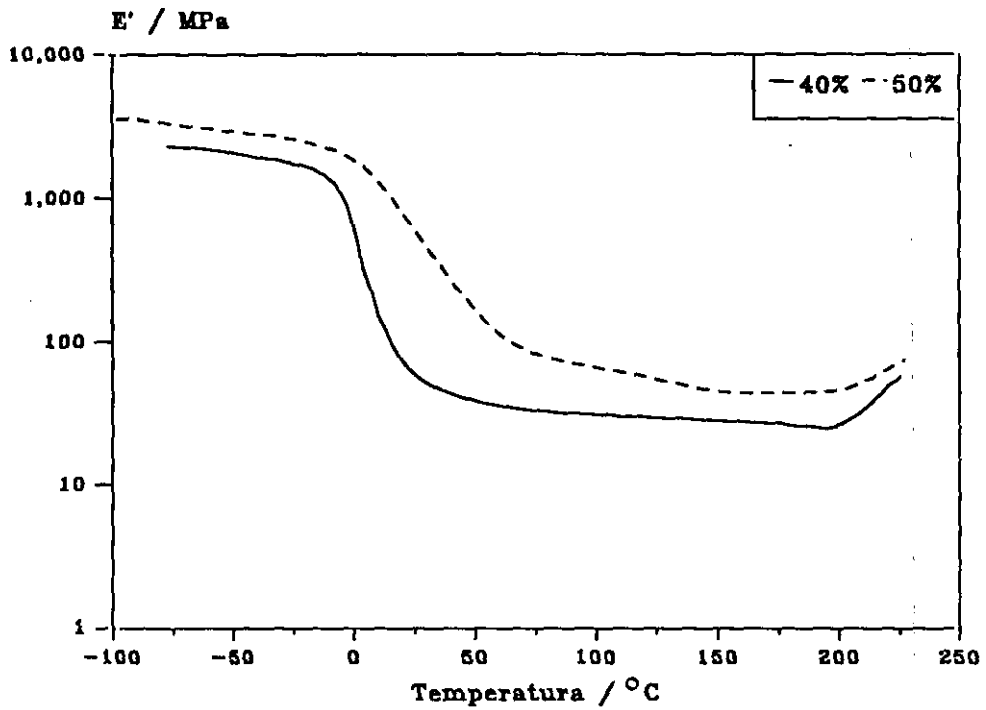


Figura 27. Módulo de almacenamiento de los polímeros de la serie 600.

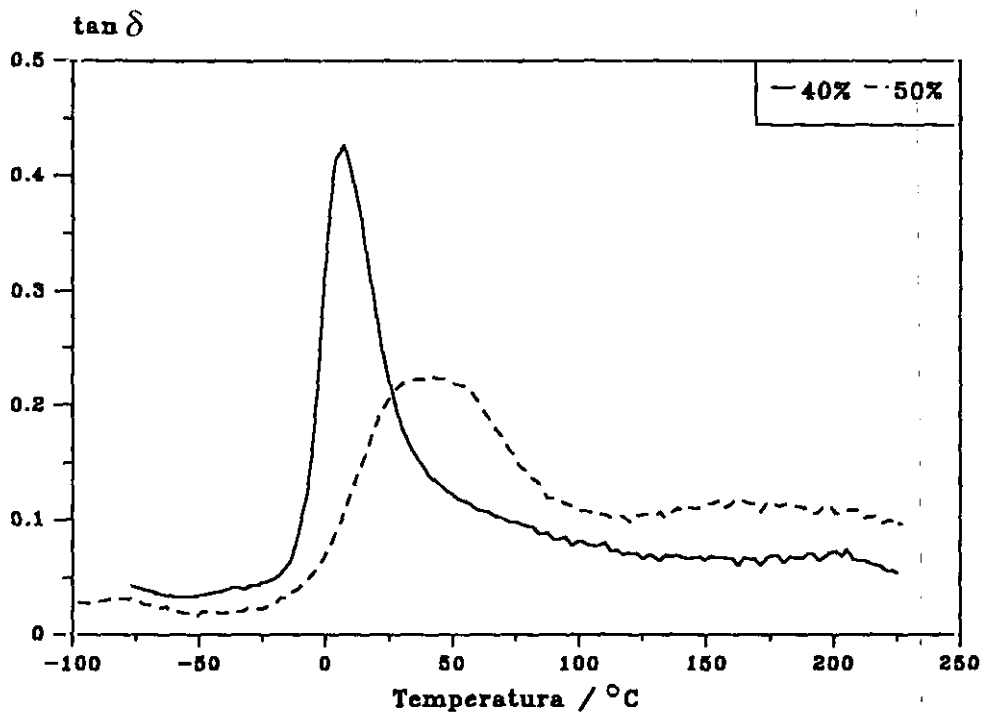


Figura 28. Curvas de  $\tan \delta$  de los polímeros de la serie 600.

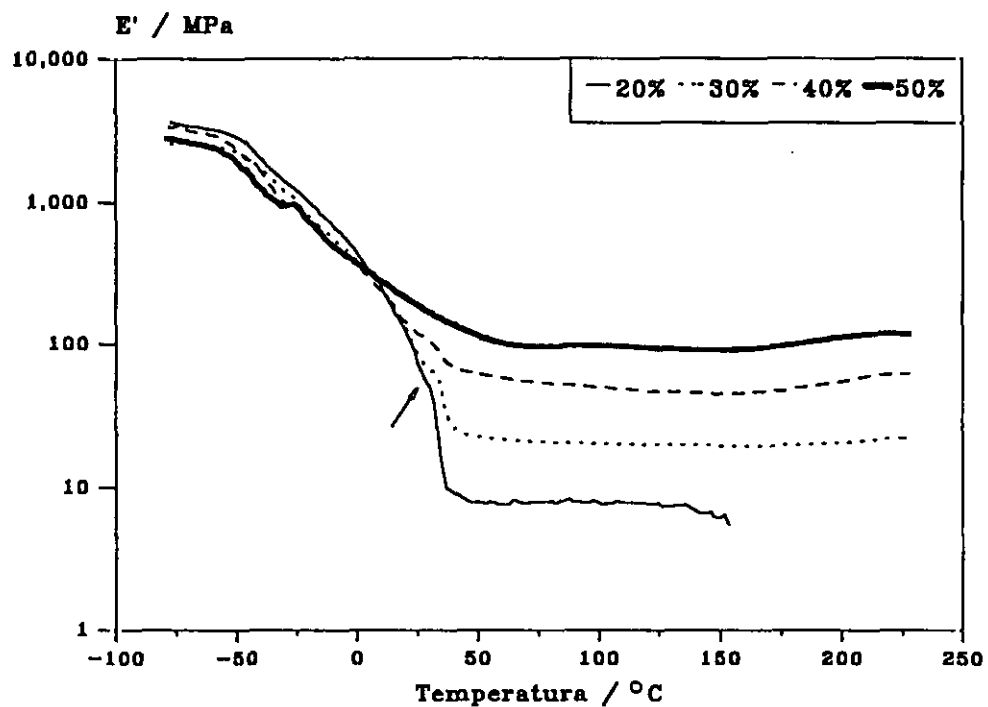


Figura 31. Módulo de almacenamiento de los polímeros de la serie 2260.

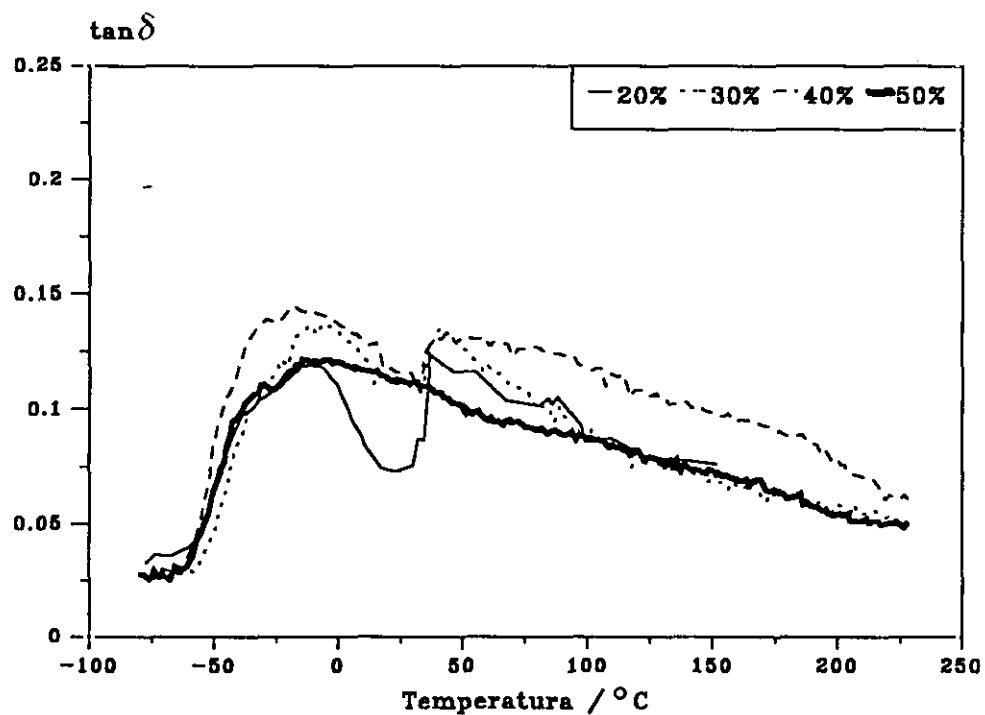


Figura 32. Curvas de  $\tan \delta$  de los polímeros de la serie 2260.

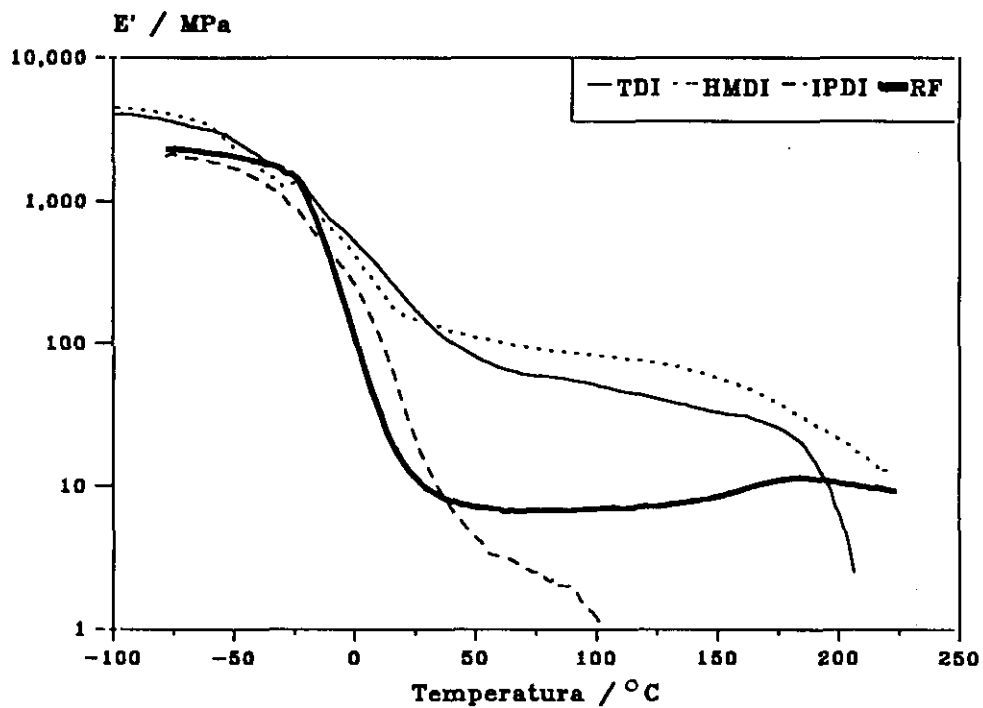


Figura 33. Módulo de almacenamiento de los polímeros con distinto isocianato.

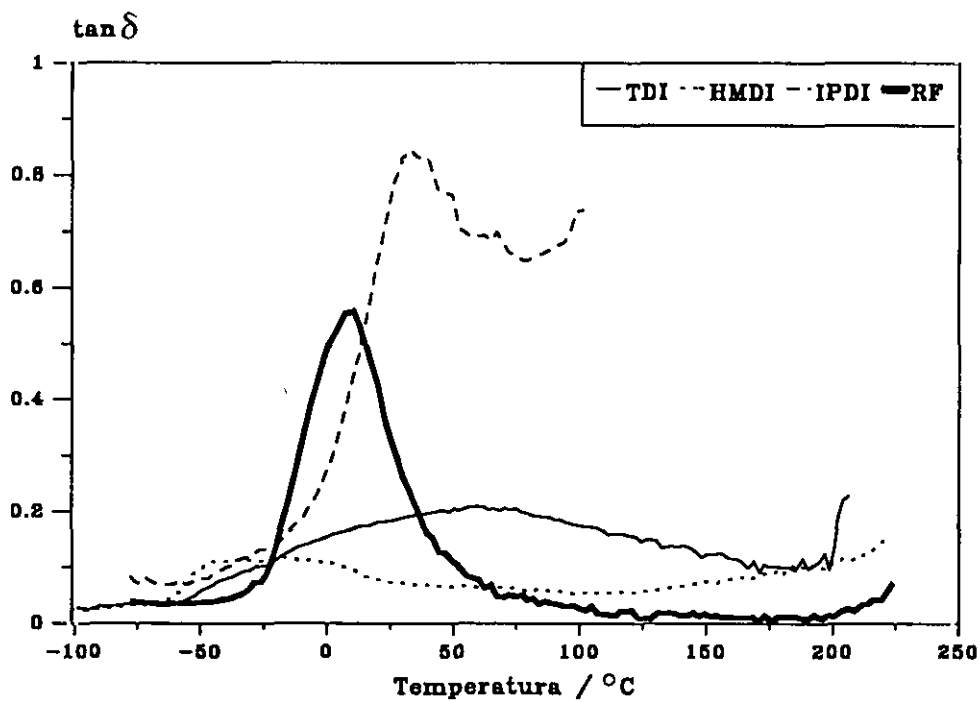


Figura 34. Curvas de  $\tan \delta$  de los polímeros con distinto isocianato.



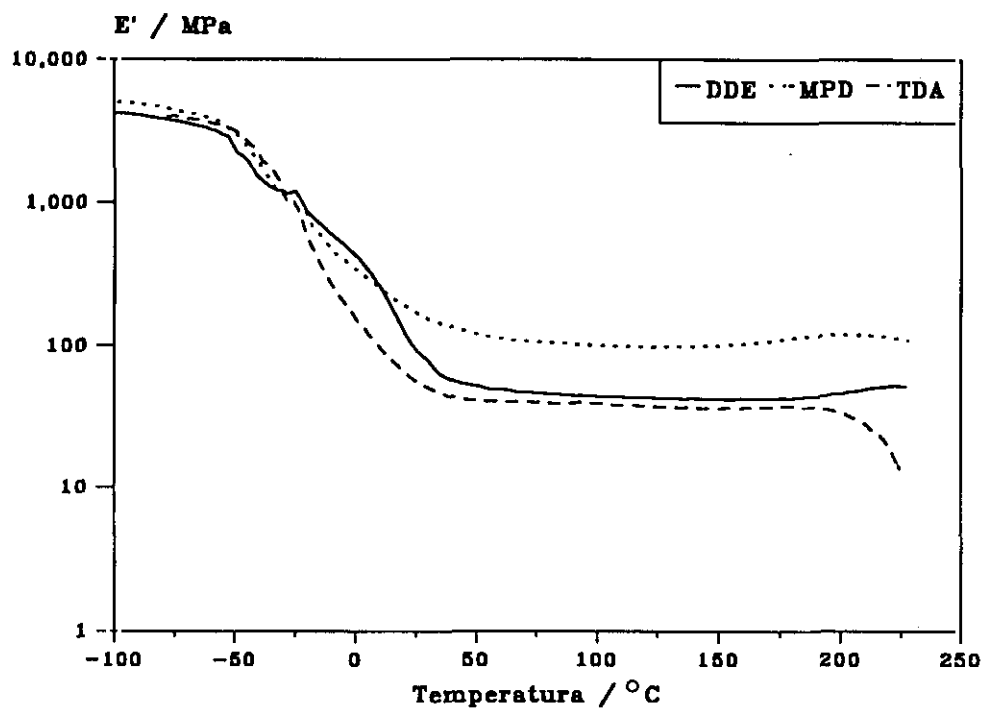


Figura 35. Módulo de almacenamiento de los polímeros con distinto extendedor.

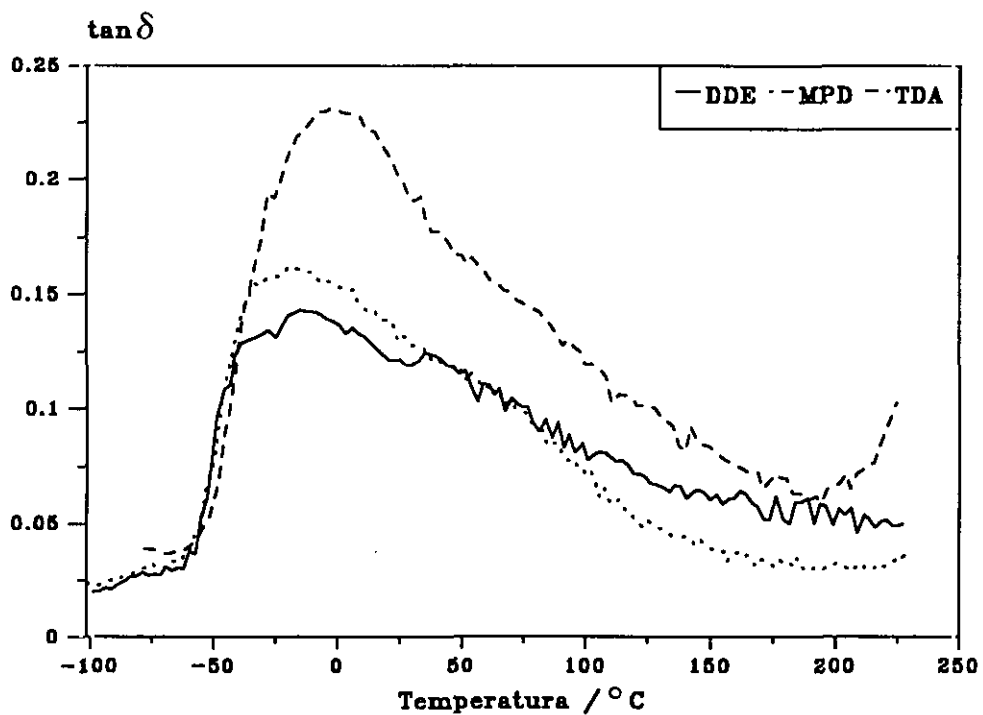


Figura 36. Curvas de  $\tan \delta$  de los polímeros con distinto extendedor.

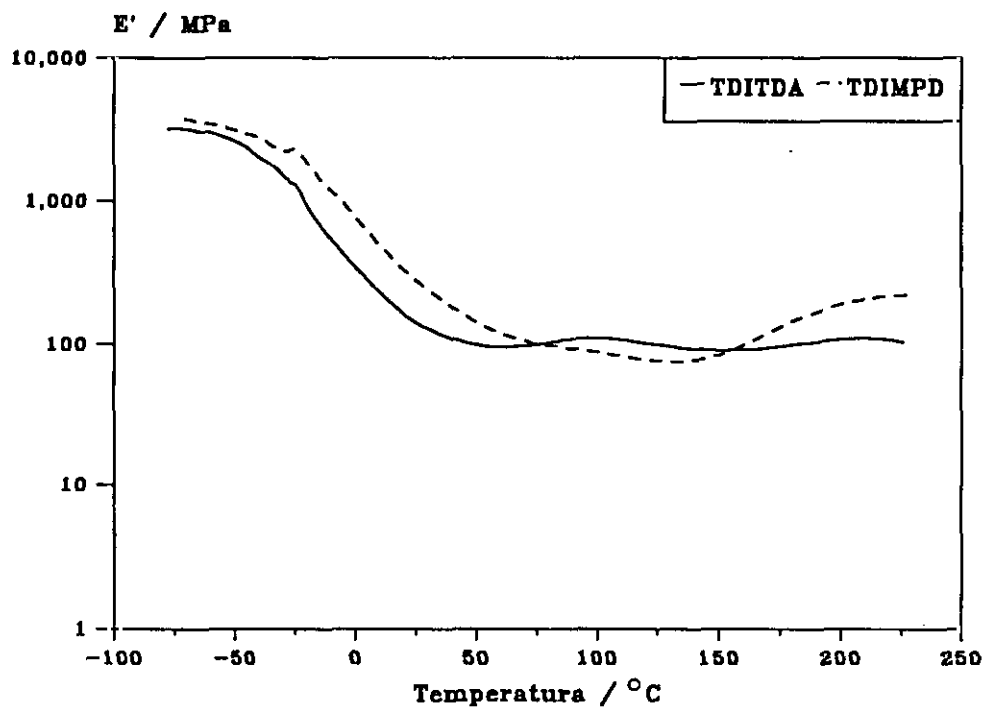


Figura 37. Módulo de almacenamiento de los polímeros con isocianato y extendedor sustituidos en *meta*.

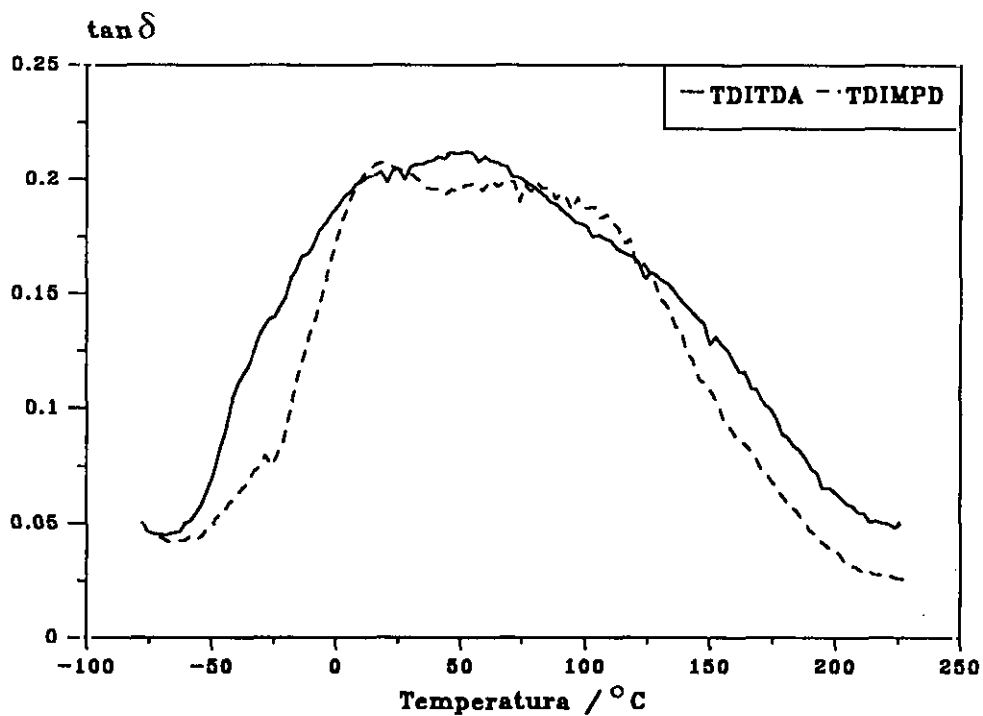


Figura 38. Curvas de  $\tan \delta$  de los polímeros con isocianato y extendedor sustituidos en *meta*.

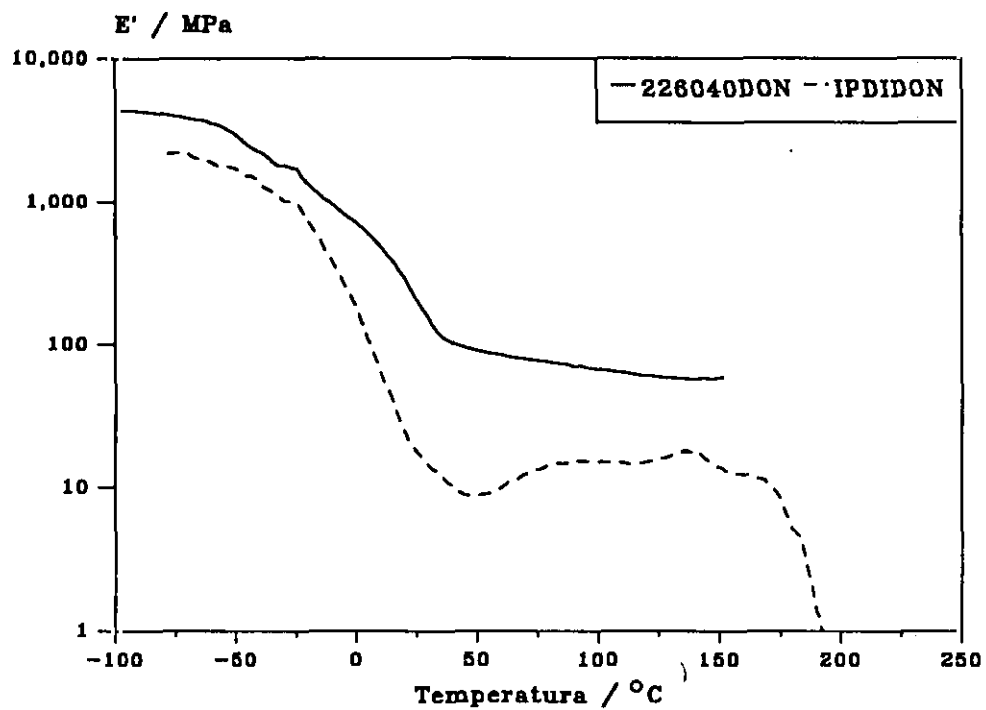


Figura 39. Módulo de almacenamiento de los polímeros sintetizados en disolución.

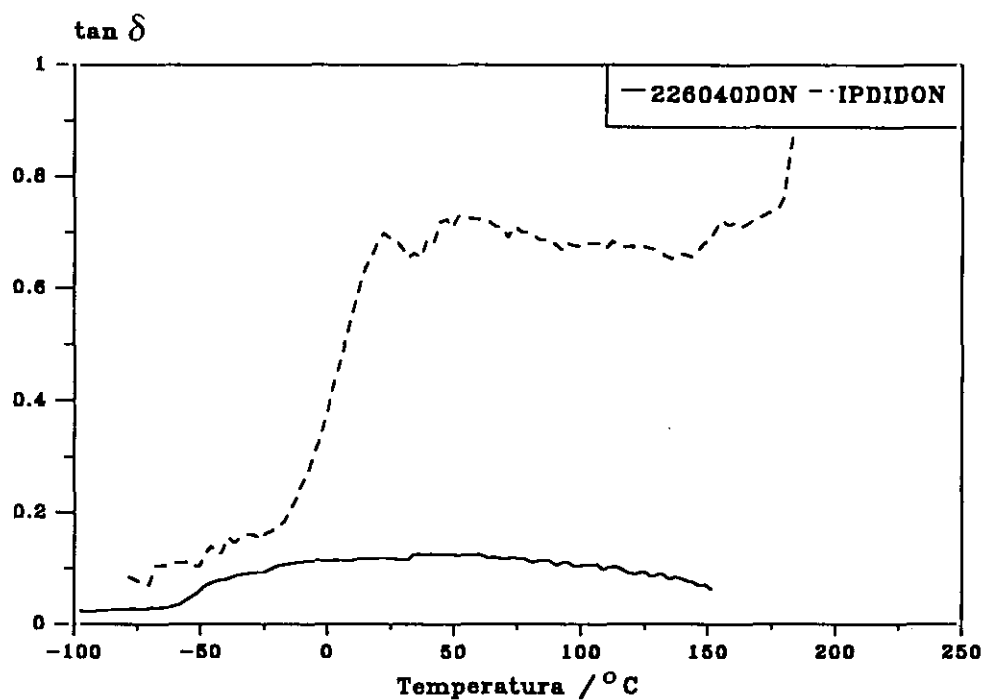


Figura 40. Curvas de  $\tan \delta$  de los polímeros sintetizados en disolución.

### 3.8. TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

El ensayo, en el que se mide la pérdida de peso en la muestra con la temperatura, se hizo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Con el uso de atmósfera de nitrógeno evaluamos la estabilidad de los enlaces, ya que en esta atmósfera inerte se produce degradación termodinámica, es decir, por escisión de enlaces, a diferencia de los ensayos en atmósfera de oxígeno, en los que se produce degradación termodinámica y degradación oxidativa.

#### *Variación de la longitud del poliéter y del contenido de bloque duro*

Los poliéteres de partida (tabla XX) muestran una mayor resistencia a la temperatura a medida que aumenta la longitud del poliéter, por la disminución de grupos finales, que son los más fácilmente atacables y por tanto, los puntos de inicio de la degradación. La diferencia entre el poliéter 600 y los otros dos probablemente se deba a que en el poliéter 600, junto a la degradación térmica se produzca algo de evaporación de muestra (fig. 41 y 42).

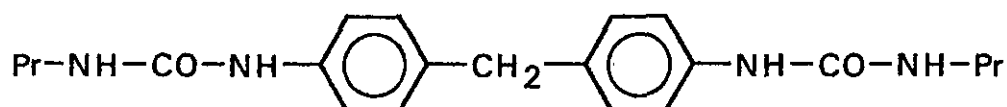
El producto MDI-DDM (tabla XX y fig.43 y 44) formado por bloque duro exclusivamente, degrada también a alta temperatura, un poco inferior a la del poliéter, con lo que en los copolímeros es de esperar que la degradación comience a producirse en las unidades urea. Otros modelos similares encontrados en la bibliografía presentan

similares resistencias a la temperatura. El representado en la figura 45 por ejemplo, descompuso a 300°C<sup>162</sup>.

**Tabla XX. Temperaturas de degradación de los poliéteres de partida y del oligómero de segmento duro.**

Oligómero	Tinicio	Tmáx.
600	321	423
970	375	458
2260	378	469
MDI-DDM	357	428

Tinicio, Tmáx.: temperaturas de inicio de degradación y del máximo en la derivada, en °C.



**Figura 45. Modelo de urea.**

En los polímeros sin extendedor (tabla XXI y fig.46 y 47), encontramos una degradación en dos pasos: primeramente una degradación asociada a las unidades urea y posteriormente otra asociada a la degradación del poliéter. Que las degradaciones se asocien a las unidades de urea y poliéter respectivamente queda corroborado por el

hecho de que la primera aumente y la segunda disminuya al aumentar y disminuir el contenido de urea y de poliéter respectivamente.

Cuando introducimos extendedor, todos los copolímeros muestran una degradación en dos pasos correspondientes a la degradación de las unidades de urea la primera y a la degradación del poliéter la segunda, ya que como en los polímeros sin extendedor, la primera crece y la segunda disminuye al aumentar el contenido de segmento duro (fig.48 a 53). La reacción de degradación se inicia pues en los grupos urea. En la degradación de poliuretanos, se encuentra que la degradación comienza por la escisión de los grupos uretanos para producir depolimerización y rendir los isocianatos y alcoholes<sup>41,163-165</sup>. Los resultados encontrados nos hacen suponer que nuestras poliureas siguen el mismo mecanismo.

Tanto en la temperatura de inicio de descomposición como en la de 10% de descomposición (tabla XXI), los valores para la serie 970 son superiores a los de las series 600 y 2260, siendo en esta última de destacar el comportamiento inferior del polímero de 40% de bloque duro. De esto se deduce la influencia que tiene el peso molecular alcanzado en el polímero en su comportamiento frente a la degradación térmica. Los polímeros de la serie 970, que son los que dieron mayor viscosidad inherente son los de mayor estabilidad, y el polímero 2260-40 que fue el de menor viscosidad, es el de peor comportamiento. Como el crecimiento de los polímeros se produce en la reacción de formación de los segmentos duros es en la degradación de

éstos donde incide el efecto del peso molecular final del polímero, y como son los que sufren la degradación inicial, los polímeros de más bajo peso molecular presentan más puntos de inicio de degradación.

La tendencia a aumentar la estabilidad con el aumento en el contenido de segmento duro, que se ha reportado en algunos casos<sup>111</sup>, no lo encontramos en nuestros polímeros. Seguramente el hecho esté relacionado con la cristalinidad del segmento duro. Normalmente los poliuretanos encontrados en la literatura tienen como segmento duro el formado por MDI y butanodiol (BD), que cristaliza; al aumentar el porcentaje de segmento duro, aumenta el contenido de segmento duro cristalino, y como la cristalización estabiliza los enlaces uretano, la degradación se produzca a mayor temperatura<sup>83</sup>. En nuestras poliureas, como la degradación tiene lugar sin alcanzar la fusión, no mejora la estabilidad térmica.

En cuanto a las temperaturas de máxima degradación, la primera aumenta al disminuir la longitud del poliéter, lo que coincide con el aumento de mezcla de unidades urea en la fase de segmentos blandos que resultan más protegidas contra la degradación. En la segunda temperatura de máxima degradación se produce un aumento al aumentar la longitud del poliéter, siguiendo pues la misma tendencia que los poliéteres de partida, sin que resulte afectada la degradación del poliéter por el peso molecular final del polímero.

**Variación en función del tipo de isocianato y de extendedor**

Cuando variamos el isocianato, el de mayor temperatura de inicio y de 10% de degradación es para el triisocianato (tabla XXI). Es lógico puesto que tienen que romperse tres enlaces de urea por cada isocianato y además hay que tener en cuenta que es un óxido de fósforo, tipo de compuestos con gran resistencia a la temperatura, usados normalmente como aditivos de polímeros para mejorar la resistencia a la llama y a la temperatura.

En los diisocianatos, el efecto del tipo de isocianato es muy marcado (fig.54 y 55). El TDI, con una viscosidad similar al IPDI tiene una resistencia a la degradación claramente menor. La regularidad de la estructura también juega un papel importante: el HMDI, capaz de cristalizar tiene una mayor resistencia que el IPDI; el MDI aunque la tenga igual que el TDI, ya hemos visto que es por el poco peso molecular final alcanzado, pero para pesos moleculares comparables (tomando por ejemplo el 2260-MDI-DDE, de estructura muy similar al 2260-MDI-DDM), la resistencia del isocianato en *para* es mucho mayor. En los casos encontrados en la bibliografía, los poliuretanos encontrados con segmentos duros formados por MDI-DDM y TDI-DDM se encuentra siempre mayor resistencia a la degradación en MDI que en TDI<sup>165</sup>, y lo mismo cuando el extendedor es otro cualquiera<sup>41,83</sup>. El cambio isocianato aromático simétrico-asimétrico, baja mucho más la resistencia que en el caso de isocianato alifático, seguramente porque en el IPDI se produce una gran mezcla de unidades urea en la fase



de segmentos blandos, que como dijimos anteriormente protege a esas unidades urea de la degradación. En cuanto a la degradación del poliéter vemos que el estar unido a isocianato alifático en lugar de uno aromático, lo que forma una urea alifática, disminuye su resistencia a la degradación.

Cuando variamos el extendedor (tabla XXI y fig.56 y 57), y sin tener en cuenta el polímero de DDM por su bajo peso molecular, el polímero de DDE tiene una mayor resistencia que los polímeros de TDA y MPD, sin que se pueda atribuir al peso molecular (similares viscosidades), sino a la estructura, simétrica en el primero y asimétrica en los otros dos. El metilo del TDA que le diferencia frente al MPD, influye negativamente en la resistencia térmica. Sin embargo, y aunque el inicio de descomposición sea menor en el TDA, la descomposición se produce a menor velocidad, intuyéndose que en el MPD, con los dos grupos iguales, la descomposición tiene lugar en un paso, mientras en el TDA, uno de los grupos tiene menor resistencia que el otro, por encima y por debajo respectivamente de la resistencia del grupo urea del MPD.

Si isocianato y extendedor tienen sustitución *meta* (tabla XXI y fig.58 y 59) la resistencia disminuye frente a la de los polímeros con isocianato y extendedor uno sustituido en *meta* y el otro en *para*, siendo la mayor resistencia para el polímero con ambos sustituyentes en *para* (otra vez comparando con el polímero 2260-MDI-DDE y no con el 2260-MDI-DDM). Hay que resaltar que la resistencia térmica es sensible a

la mezcla de fases . Mientras que MDI y TDA forman bloques duros con la misma estructura que TDI y DDM, y sería de esperar una misma resistencia térmica similar, incluso un poco mayor para TDI-DDM que tiene una viscosidad algo mayor, resulta ser el polímero de MDI-TDA el que tiene una resistencia algo superior. Como ya hemos dicho antes, la disolución de segmentos en la fase poliéter protege los segmentos duros disueltos frente a la degradación.

### *Variación en el método de síntesis*

Mientras para el IPDI, en el que vimos que crecía prácticamente lo mismo en ambos métodos de síntesis (viscosidad inherente similar), no hay diferencias en su comportamiento, en el caso del 2260-40, la diferencia es drástica (tabla XXI y fig.60 y 61). El mayor crecimiento de los segmentos duros en la síntesis en disolución aumenta sustancialmente la resistencia a la degradación de las unidades de urea de los segmentos duros (35°C en la temperatura de inicio de descomposición), volviendo a poner de manifiesto la importancia del peso molecular final en la degradación térmica de estos polímeros, peso molecular directamente relacionado con el crecimiento de los segmentos duros.

Tabla XXI. Temperaturas de degradación de los polímeros sintetizados.

Polímero	T <sub>inicio</sub>	T <sub>10%</sub>	T <sub>1</sub> <sup>máx.</sup>	T <sub>2</sub> <sup>máx.</sup>
600-MDI	343	382	398	446
970-MDI	350	393	401	459
2260-MDI	349	419	388	478
600-40	329	369	406	449
600-50	328	371	410	452
970-30	349	385	397	453
970-40	343	381	396	459
970-50	340	378	399	463
2260-20	325	376	363	473
2260-30	320	364	365	477
2260-40	309	341	348	480
2260-50	328	369	388	485
DDE	338	379	390	480
TDA	308	352	357	490
MPD	326	363	387	473
TDI	303	341	349	481
HMDI	338	375	380	466
IPDI	330	360	367	463
RF	349	396	393	460
TDITDA	302	335	359	462
TDIMPD	311	342	363	448
226040DON	345	391	407	474
IPDIDON	329	366	392	467

T<sub>inicio</sub>, T<sub>10%</sub>, T<sub>1</sub><sup>máx.</sup>, T<sub>2</sub><sup>máx.</sup>: temperaturas de inicio de descomposición, 10% de pérdida de peso, y primer y segundo máximo en la derivada, en °C.

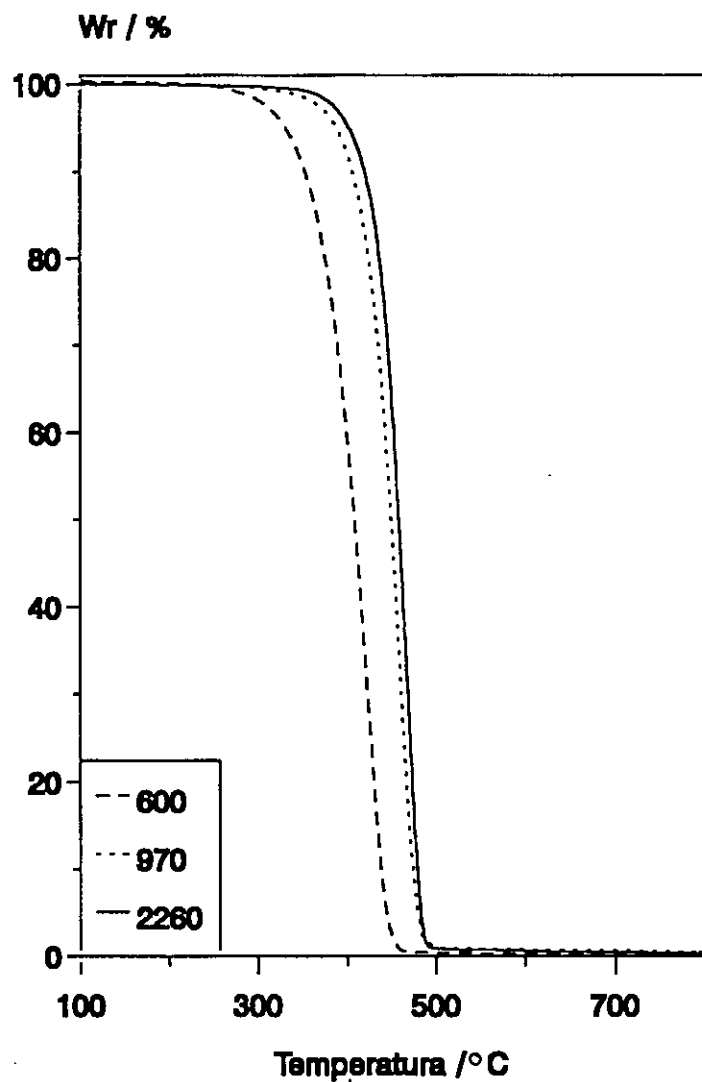


Figura 41. Curvas de pérdida de peso de los poliéteres de partida.

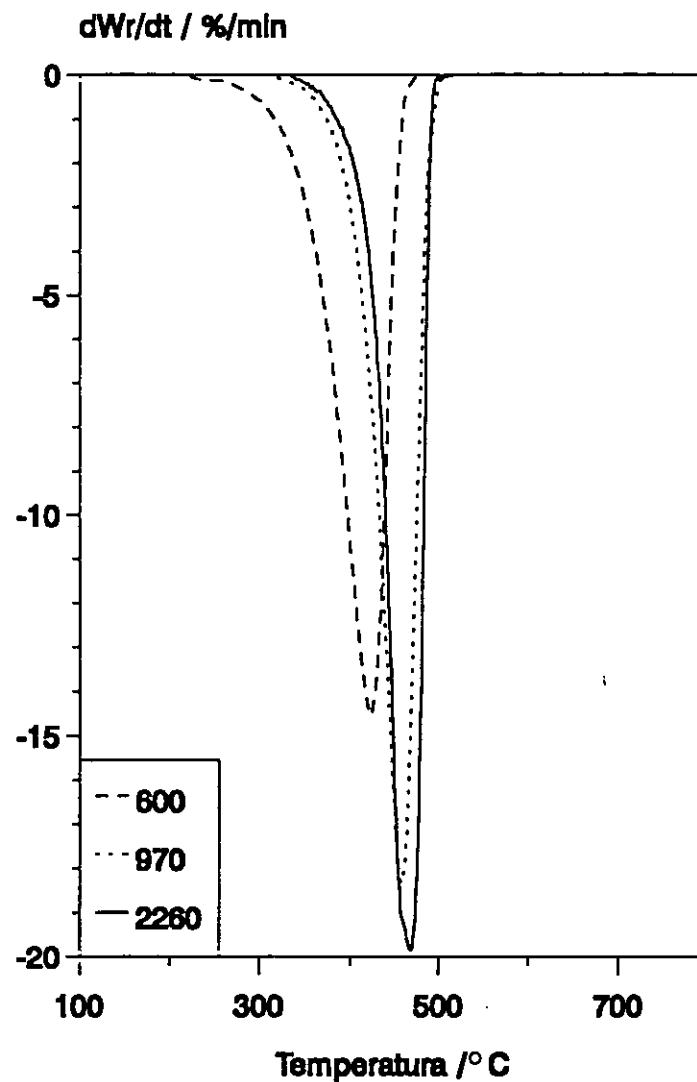


Figura 42. Curvas derivadas de los poliéteres de partida.

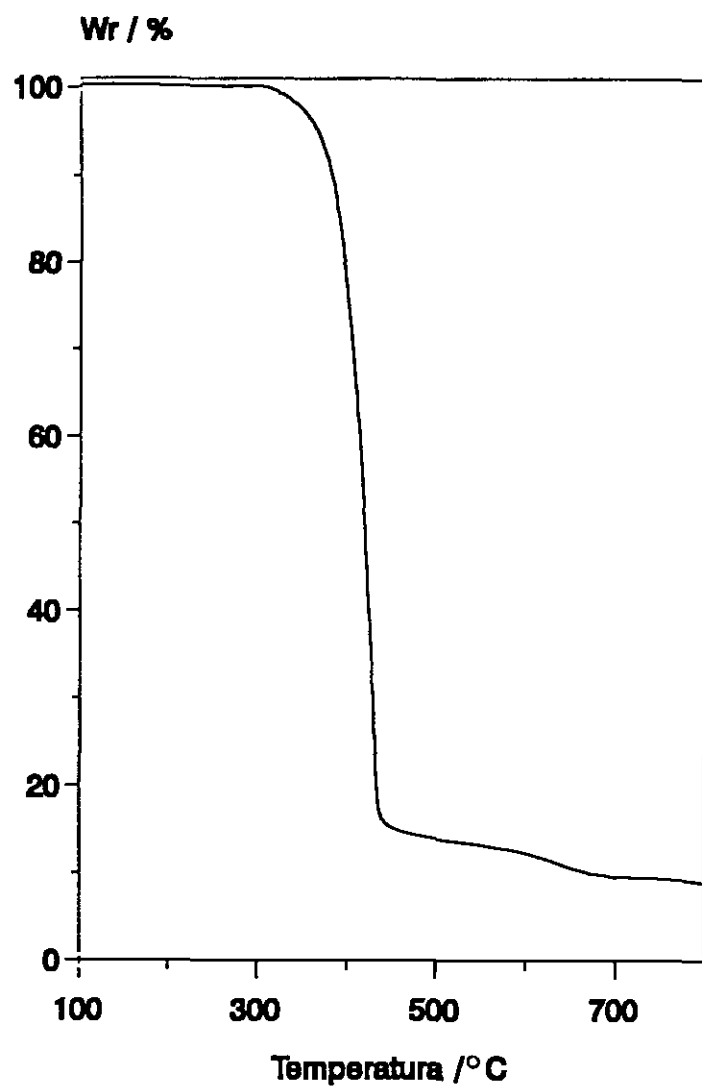


Figura 43. Curva de pérdida de peso del polímero MDIDDM.

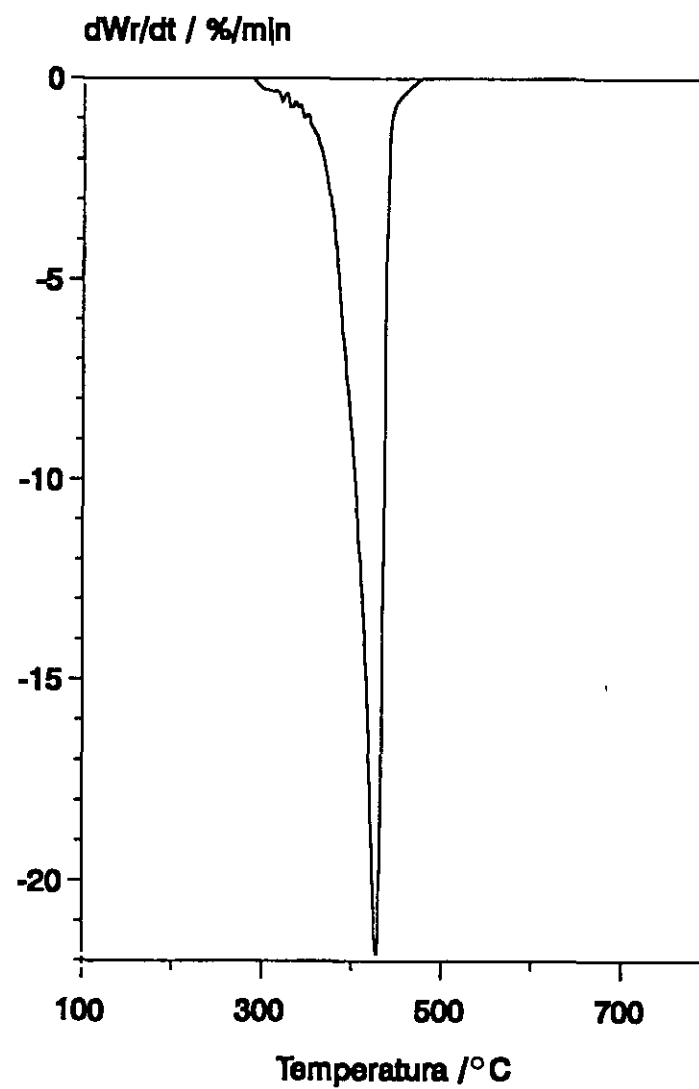


Figura 44. Curva derivada del polímero MDIDDM.

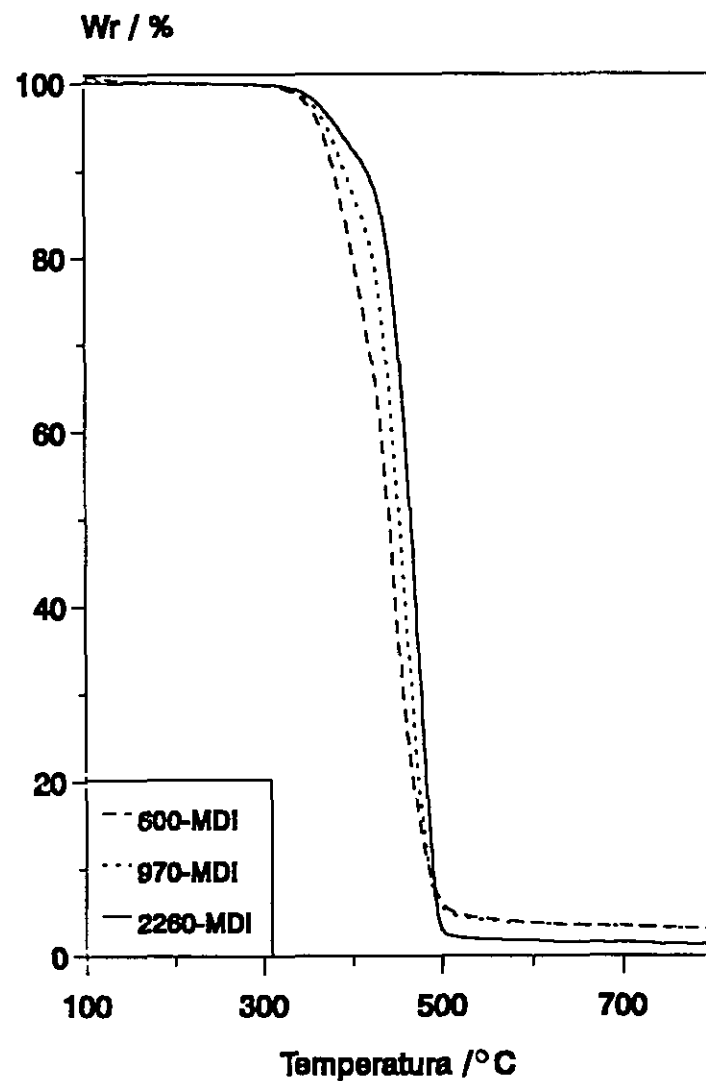


Figura 46. Curvas de pérdida de peso de los polímeros sin extendedor.

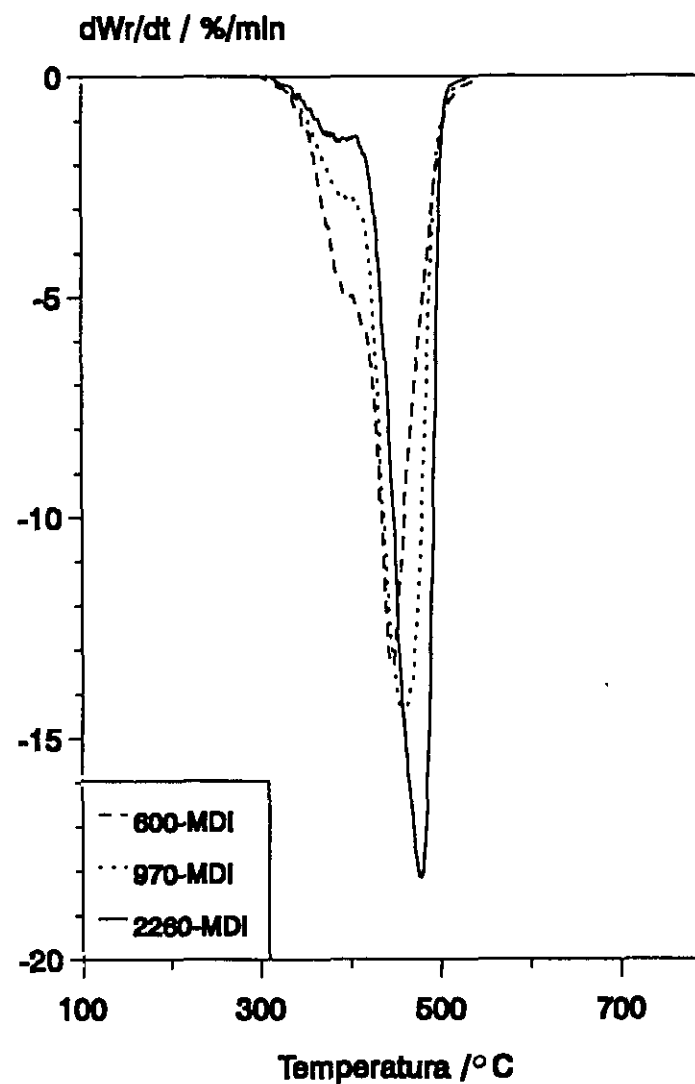


Figura 47. Curvas derivadas de los polímeros sin extendedor.

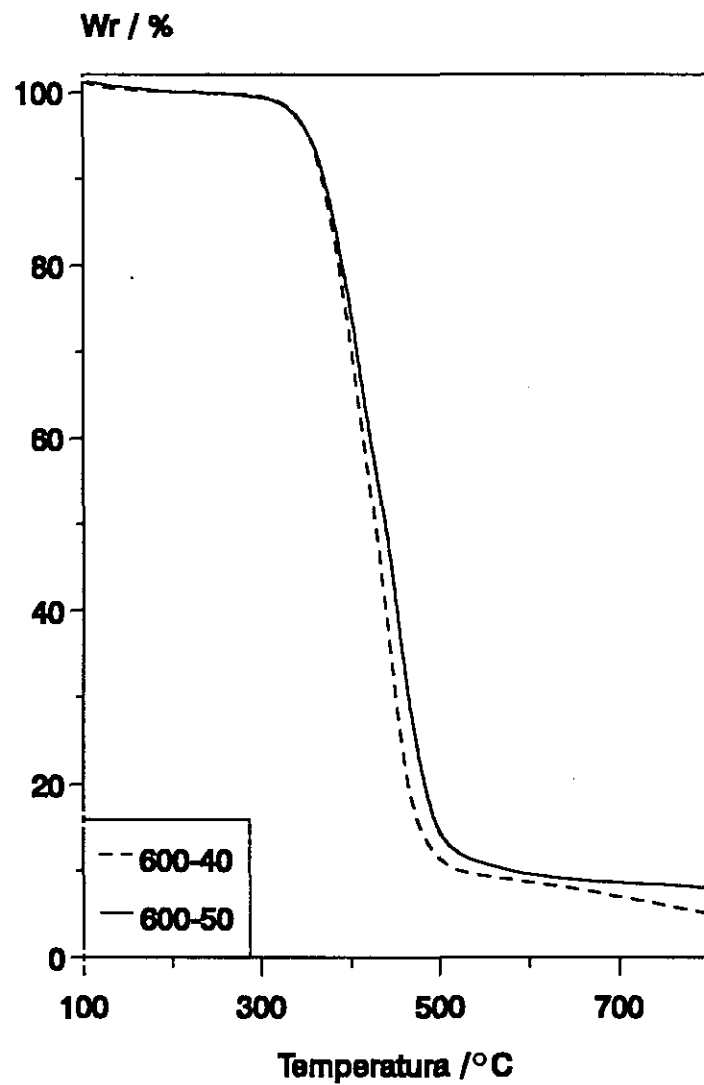


Figura 48. Curvas de pérdida de peso de los polímeros de la serie 600.

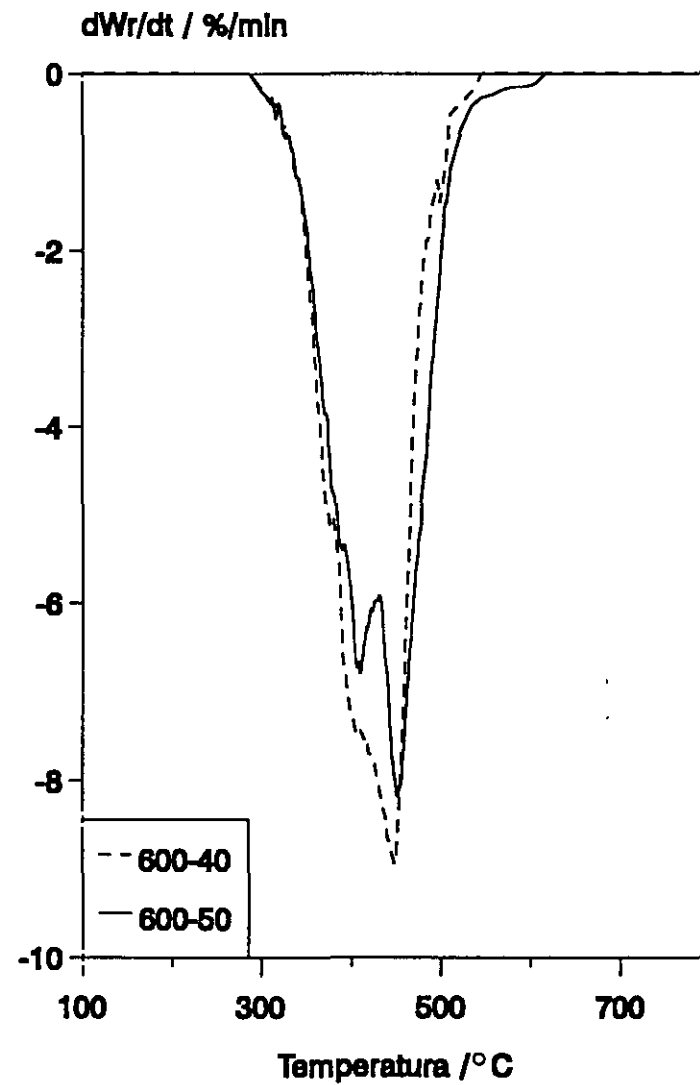


Figura 49. Curvas derivadas de los polímeros de la serie 600.

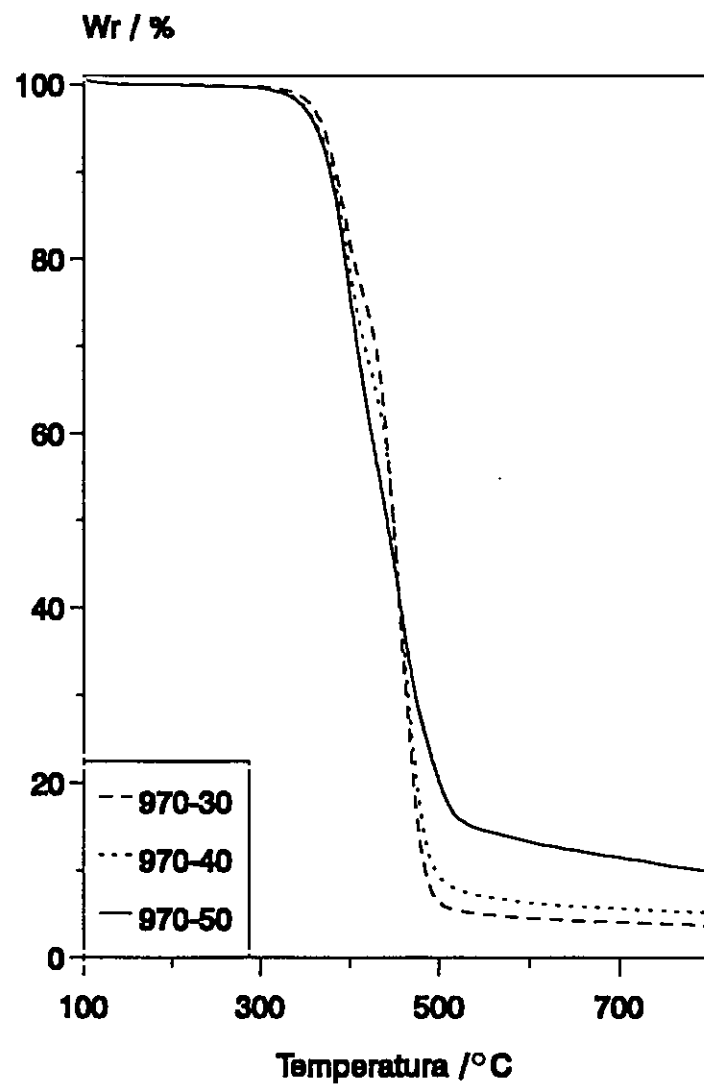


Figura 50. Curvas de pérdida de peso de los polímeros de la serie 970.

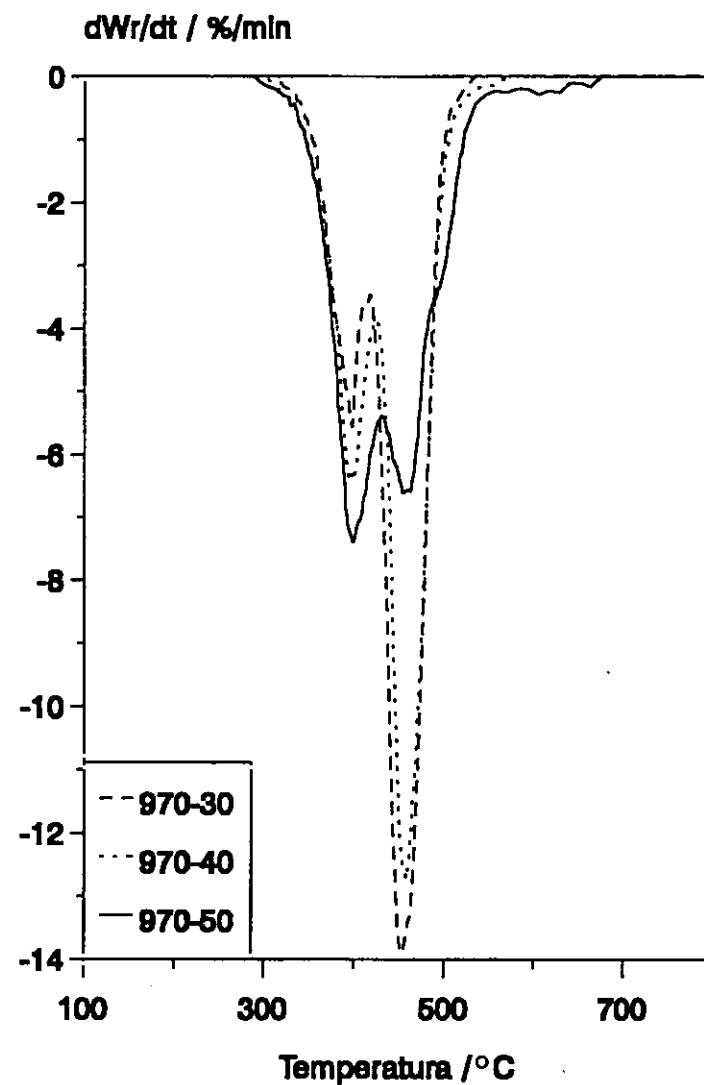


Figura 51. Curvas derivadas de los polímeros de la serie 970.



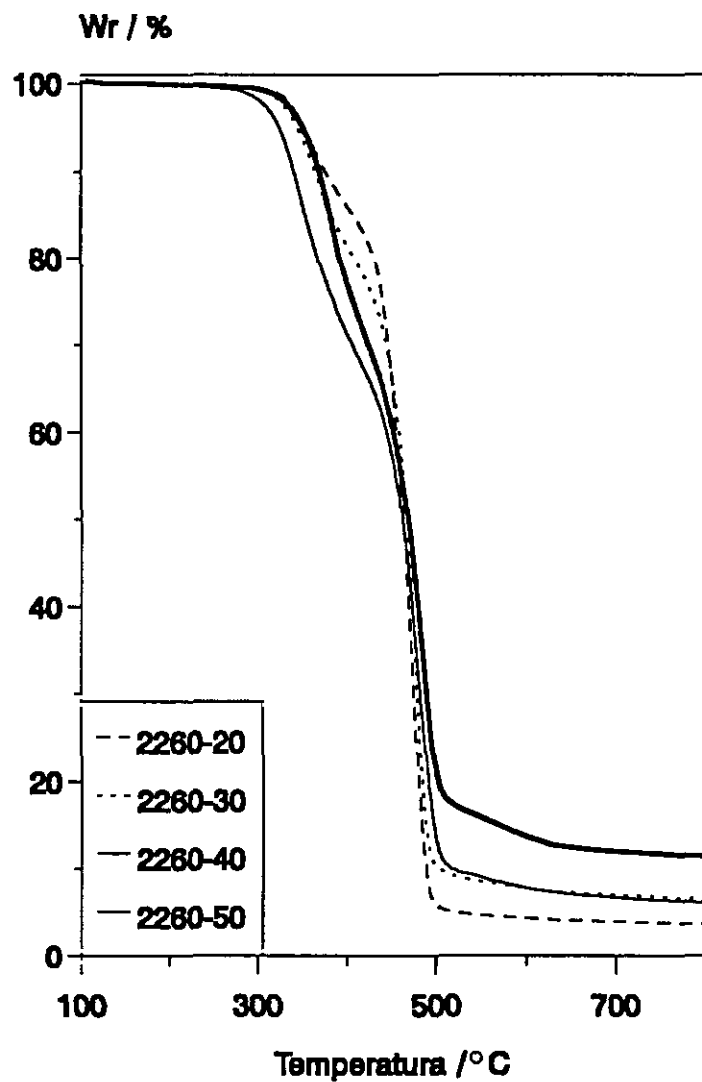


Figura 52. Curvas de pérdida de peso de los polímeros de la serie 2260.

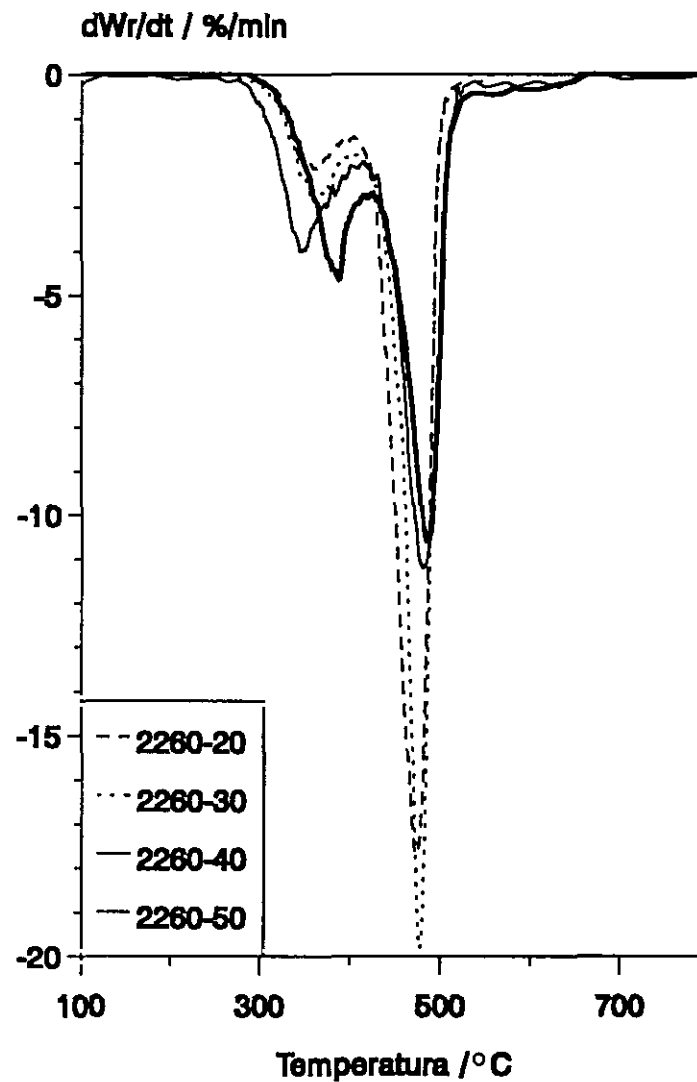


Figura 53. Curvas derivadas de los polímeros de la serie 2260.

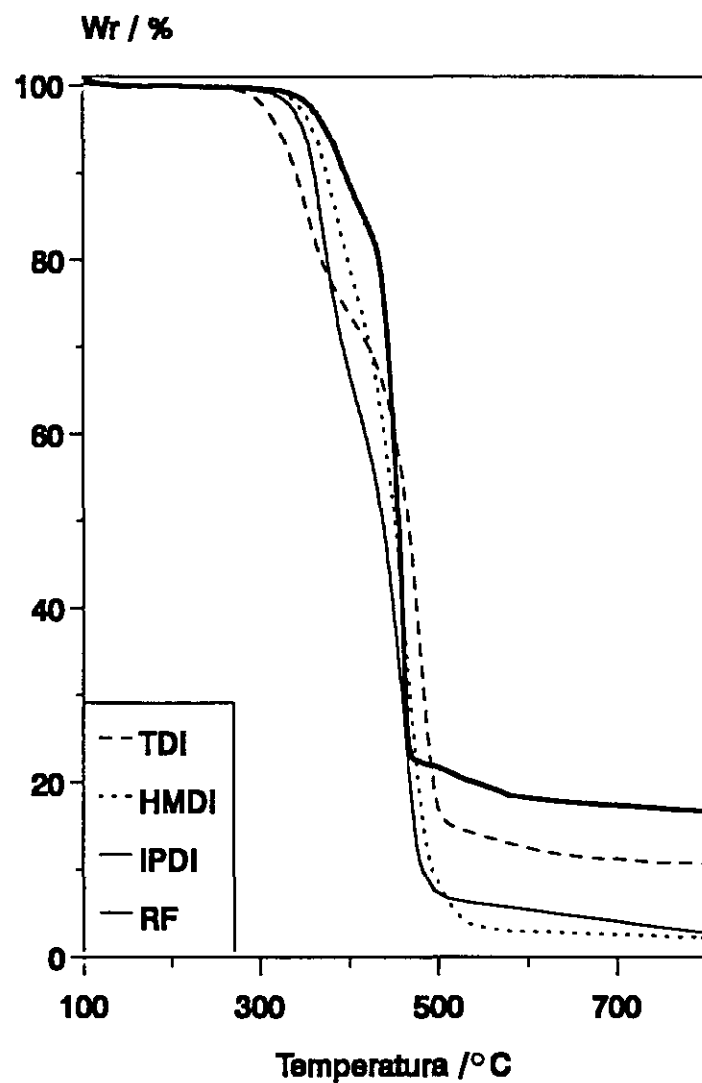


Figura 54. Curvas de pérdida de peso de los polímeros con distinto isocianato.

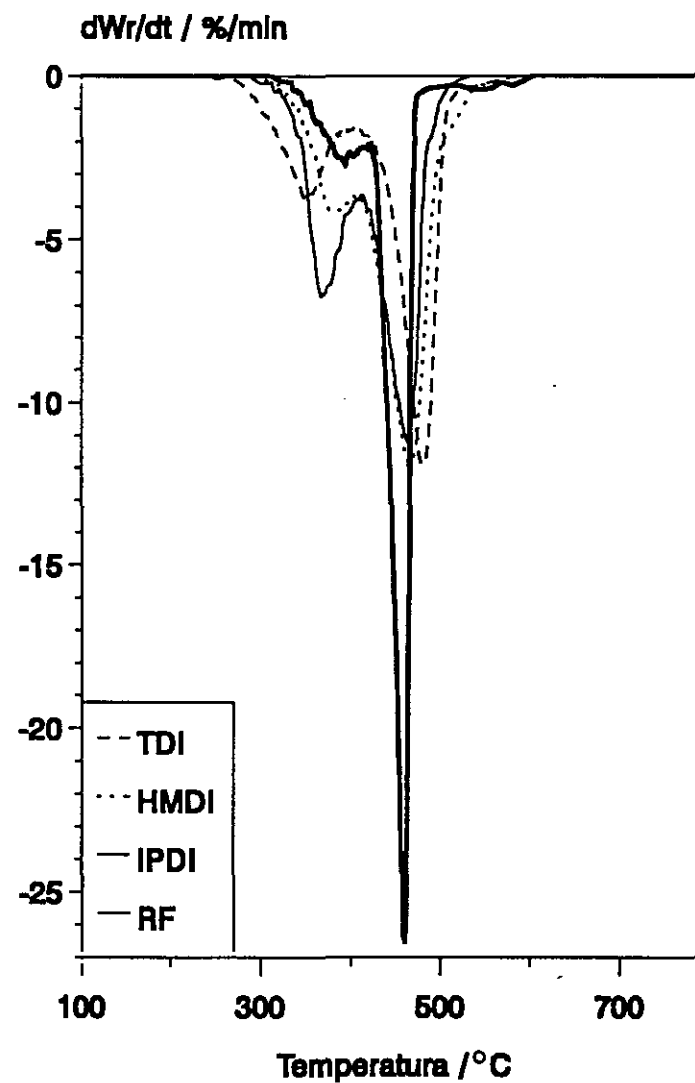


Figura 55. Curvas derivadas de los polímeros con distinto isocianato.

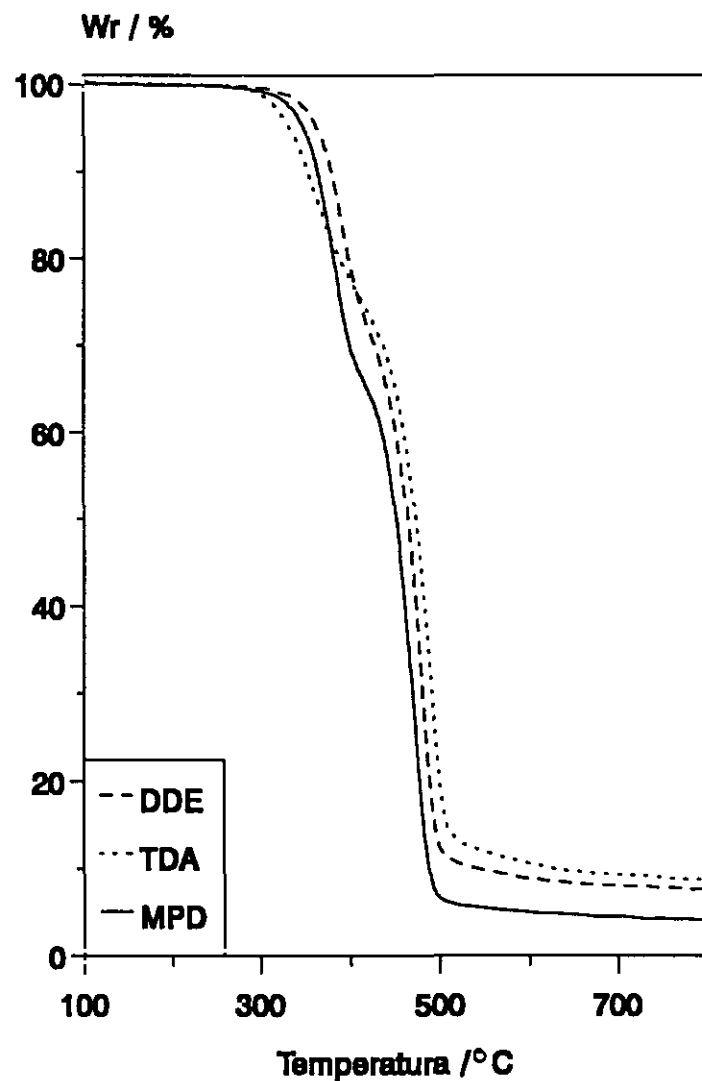


Figura 56. Curvas de pérdida de peso de los polímeros con distinto extendedor.

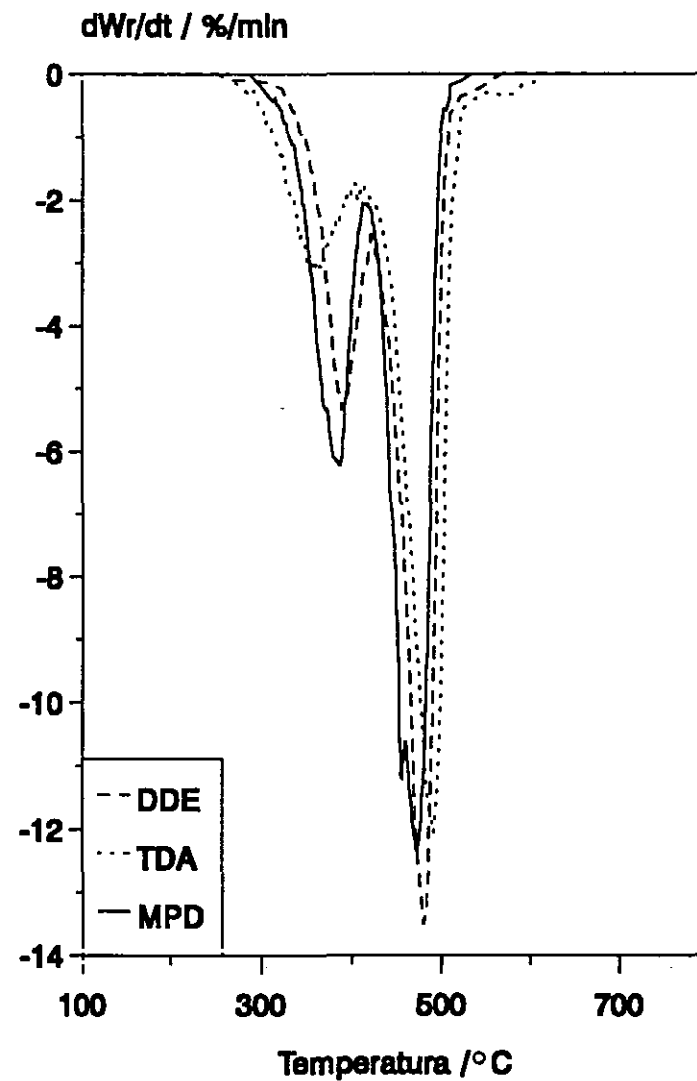


Figura 57. Curvas derivadas de los polímeros con distinto extendedor.

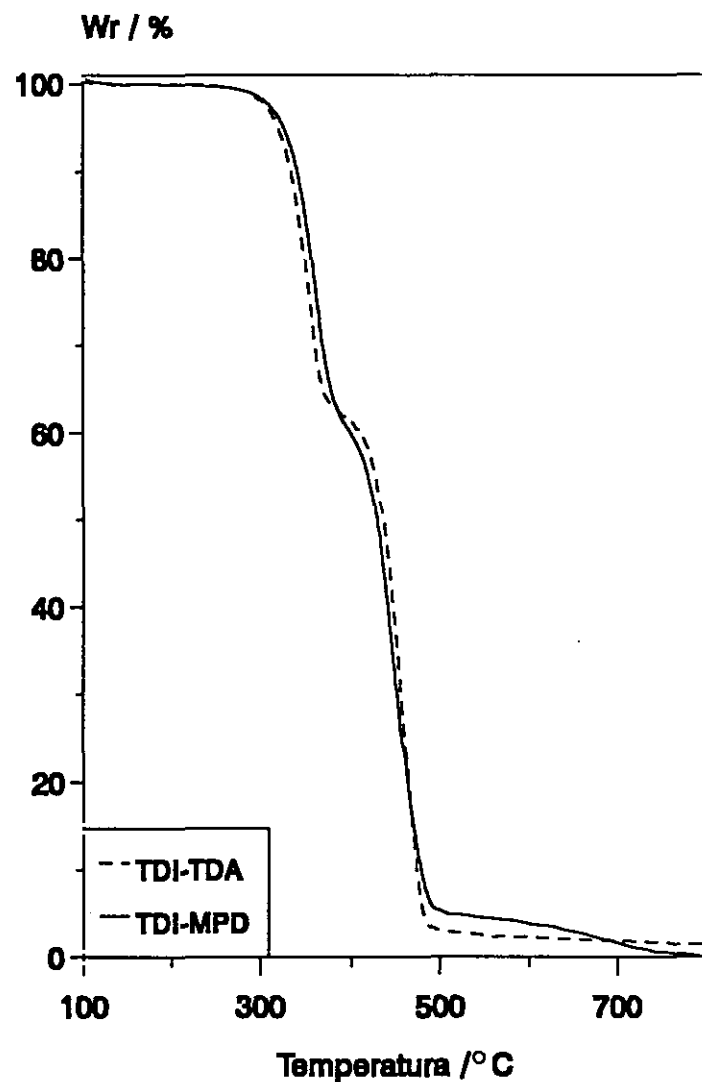


Figura 58. Curvas de pérdida de peso de los polímeros con isocianato y extendedor sustituidos en *meta*.

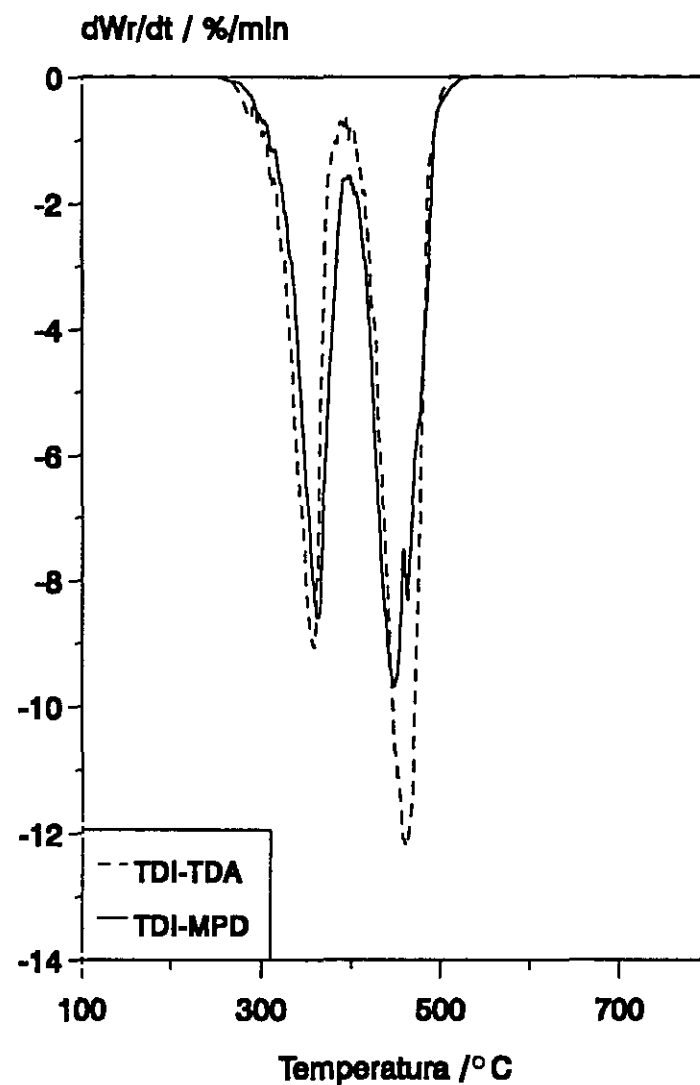


Figura 59. Curvas derivadas de los polímeros con isocianato y extendedor sustituidos en *meta*.

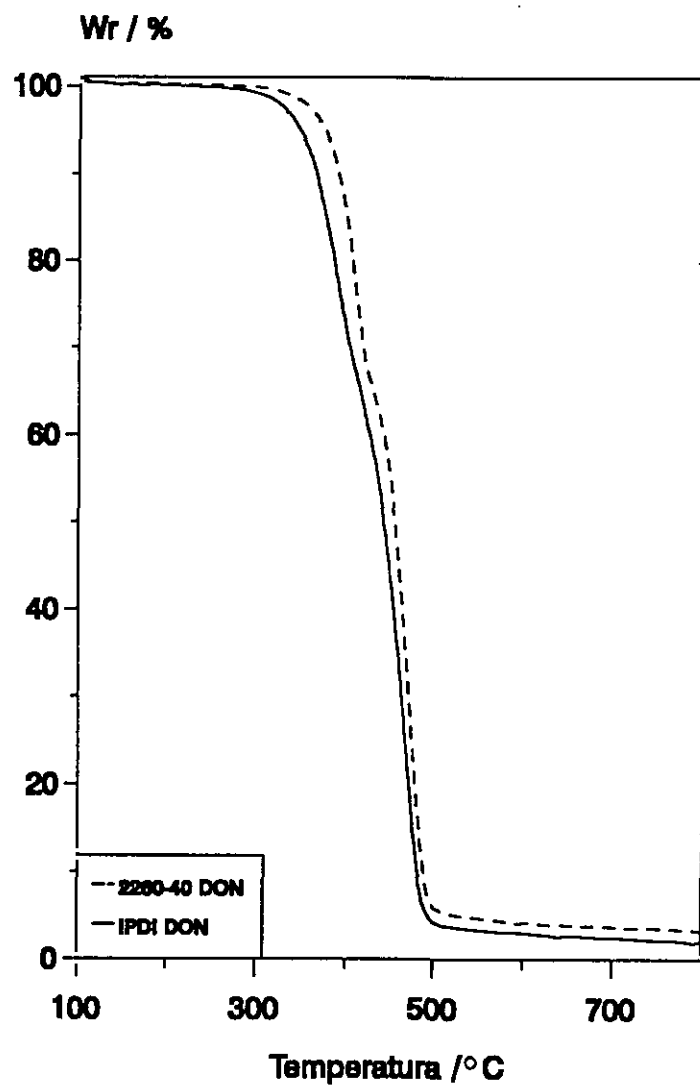


Figura 60. Curvas de pérdida de peso de los polímeros sintetizados en disolución.

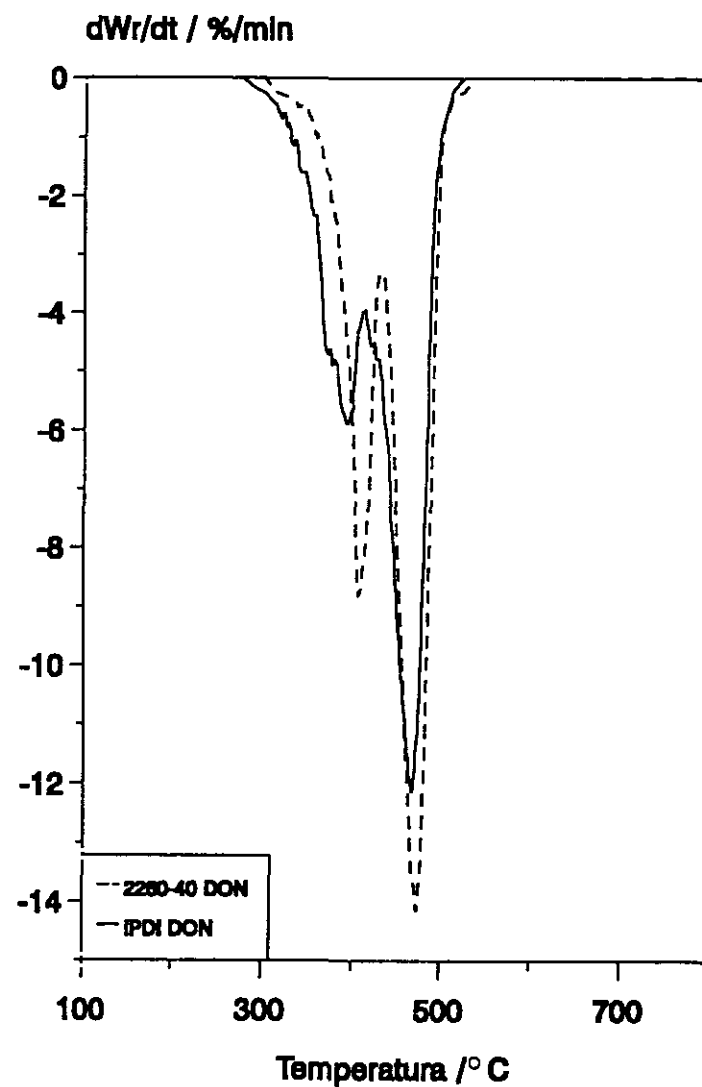


Figura 61. Curvas derivadas de los polímeros sintetizados en disolución.

### 3.9. PROPIEDADES MECANICAS

Las propiedades mecánicas dan información sobre el comportamiento de los polímeros a grandes deformaciones.

#### Variación de la longitud del poliéter y del contenido de segmento duro

Los ensayos de estas muestras se realizaron a los 7 días de la síntesis y a los 3 meses, para observar la evolución de las propiedades con el tiempo. Los resultados de estos polímeros se recogen en la tabla XXII.

**Tabla XXII. Propiedades de los polímeros con distinta longitud de poliéter y distinto porcentaje de bloque duro, a los 7 días y a los 3 meses (') de la síntesis.**

Polímero	E	$\sigma_u$	$\epsilon_u$	E'	$\sigma_u'$	$\epsilon_u'$
60040	12,2	11,5	438	17,5	9,6	383
60050	58,5	25,0	120	83,3	25,5	87
97030	7,0	2,2	378	7,2	3,1	549
97040	24,8	7,4	180	24,1	10,0	222
97050	58,3	11,8	41	65,5	12,1	41
226020	5,1	1,4	60	17,4	4,2	70
226030	9,5	2,4	35	23,2	5,0	66
226040	24,3	5,5	36	36,9	7,1	38
226050	52,1	11,9	35	57,6	13,3	39

E: Módulo de Young, en MPa.

$\sigma_u$ : Esfuerzo a rotura, en MPa.

$\epsilon_u$ : Alargamiento a rotura, en %.

La respuesta de este tipo de materiales consta en general de dos partes. La primera parte de la curva es la respuesta del segmento duro, que se caracteriza por tener un alto módulo y un bajo alargamiento, y, sobrepasado un punto, llamado de ductilidad, una segunda parte debida a la fase blanda, que se caracteriza por un gran incremento del alargamiento sin aumento en el esfuerzo.

En la serie 600 (fig.62 y 63), obtenemos una respuesta de este tipo, teniendo lugar el punto de ductilidad sobre el 20-25% de alargamiento. Sin embargo, tras el punto de ductilidad, sí que se produce un aumento del esfuerzo con el alargamiento. Esto es debido a la mezcla de fases, por lo que en esta parte de la curva, la respuesta no es debida a la fase blanda pura, sino a la fase blanda con segmentos duros disueltos en ella. Se observa un aumento en el módulo con el tiempo, luego se produce una mejora en el ordenamiento de los segmentos duros, confirmando que la segregación es un proceso dinámico.

En la serie 970 (fig.64 y 65), tenemos para el 30 y el 40% de segmento duro el mismo tipo de respuesta, diferenciándose en la magnitud del módulo y en la pendiente tras el punto de ductilidad. Para el 50%, la respuesta es diferente, comportándose como un plástico rígido. La mejora del módulo con el tiempo es menor que para la serie 600.

En la serie 2260 (fig. 66 y 67), los alargamientos alcanzados son menores que

para las otras series. La respuesta de los polímeros de bajo contenido de segmento duro (20 y 30%) sufre un cambio drástico con el tiempo, cambiando incluso la forma de la curva. En principio se comportan como elastómeros blandos, pero con el paso del tiempo se segregan los segmentos duros y la curva muestra el comportamiento típico en dos partes. En la segunda parte se produce un aumento del alargamiento sin que el esfuerzo sufra variación, indicando que la fase blanda es bastante pura. El polímero de 50% de segmento duro tiene el comportamiento de un plástico rígido. El de 40%, aunque sea elastomérico, ya no es capaz de sufrir alargamiento tras el punto de ductilidad.

Para todas las series, el esfuerzo y los módulos aumentan con el contenido de segmento duro. Esto es lógico porque los segmentos duros se comportan, no sólo como puntos de entrecruzamiento, sino que dado su volumen, ejercen un papel activo como cargas reforzantes. Entonces, al aumentar el contenido de segmento duro aumentamos el contenido de carga reforzante, mejorando la respuesta a la tracción.

También para todas las series se produce una mejora con el tiempo en las propiedades, siendo mayor la mejora en los polímeros con más bajo contenido de segmento duro, y a mayor longitud de poliéter.



### Variación del isocianato y del extendedor

Las propiedades mecánicas de todos estos polímeros se realizaron a partir de los 3 meses, para dar tiempo a que se segregaran al máximo las fases.

La respuesta de los polímeros con distinto isocianato es muy diferente para los polímeros IPDI y RF respecto a los demás (fig.68). Estos polímeros, que son elastómeros muy blandos, y que tienen una gran mezcla de segmentos, tienen un módulo muy inferior a los otros isocianatos (tabla XXIII). El alargamiento del polímero RF es muy inferior a la del IPDI por los entracruzamientos, que solo permiten una extensibilidad limitada de los segmentos blandos. En el polímero de IPDI, al final de la curva se produce un aumento grande del módulo. Esto es consecuencia de la cristalización del segmento blando. La extensión produce la orientación de los segmentos, y favorece su cristalización.

En los polímeros TDI y HMDI, que presentaban buena separación de fases, los módulos presentan valores altos. En el alargamiento, sin embargo, la diferencia es notable. Eso no se puede explicar por mezcla de segmentos, porque como ya vimos en DSC, el HMDI tiene mejor separación que el TDI. El comportamiento del HMDI debe estar originado en los segmentos duros, más plásticos en el caso de isocianato alifático que en el de isocianato aromático. Al producirse la extensión, los segmentos duros del HMDI pueden deformarse, reduciendo la tensión local y disipando la energía, y pueden

alcanzar mayores alargamientos hasta el fallo final.

**Tabla XXIII. Propiedades mecánicas del resto de polímeros moldeados.**

Polímero	E	$\sigma_u$	$\epsilon_u$
TDI	43,5	7,7	34
HMDI	43,8	13,2	229
IPDI	7,3	23,1	460
RF	5,7	7,0	100
DDE	38,1	8,2	49
TDA	23,7	8,4	121
MPD	35,3	10,1	140
TDITDA	51,0	18,4	251
TDIMPD	43,9	20,5	269

E: Módulo de Young, en MPa.

$\sigma_u$ : Esfuerzo a rotura, en MPa.

$\epsilon_u$ : Alargamiento a rotura, en %.

Cuando variamos el extendedor (fig.69), todos ellos aromáticos, presentan altos valores del módulo (tabla XXIII). Sin embargo, observamos una tendencia a la disminución a medida que aumenta la mezcla de segmentos, en el orden DDE > MPD > TDA. En el alargamiento, los polímeros TDA y MPD, tienen valores bastante superiores al DDE. Esto es porque sólo pueden formar segmentos duros con poco ordenamiento, también hay cierta plasticidad en los segmentos duros, pero esta

plasticidad es inferior a la que produce el isocianato alifático.

En los polímeros con isocianato y extendedor sustituidos en *meta*, TDITDA y TDIMPD, la plasticidad de los segmentos duros vuelve a hacerse evidente, y producen altos alargamientos. En el módulo, presentan valores altos (tabla XXIII), como todos los polímeros con segmento duro totalmente aromático.

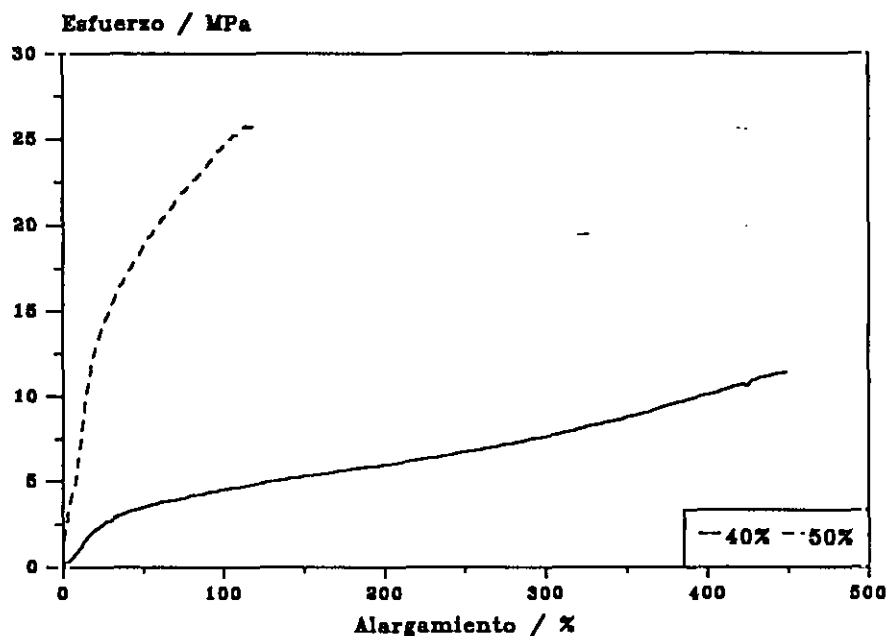


Figura 62. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros de la serie 600 a los 7 días de la síntesis.

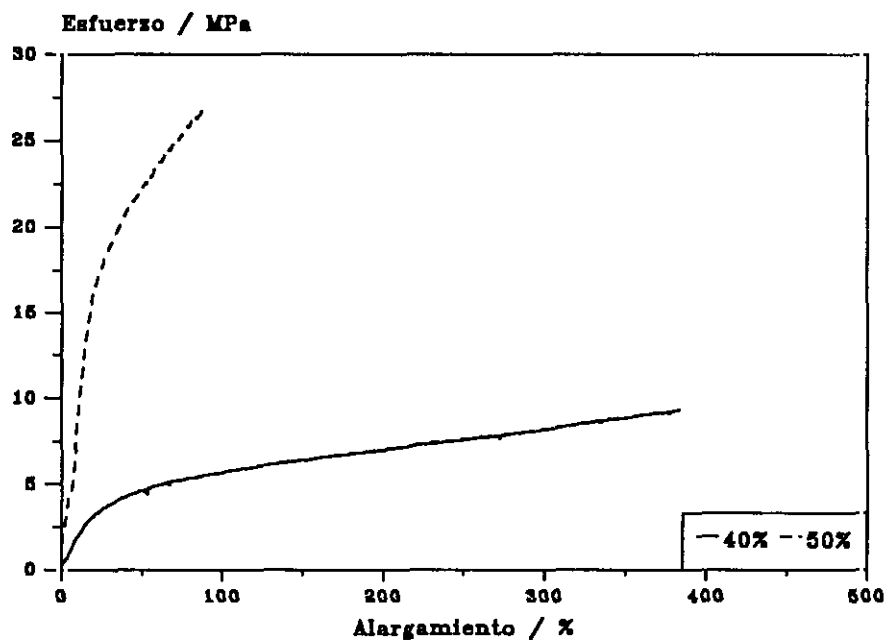


Figura 63. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros de la serie 600 a los 3 meses de la síntesis.

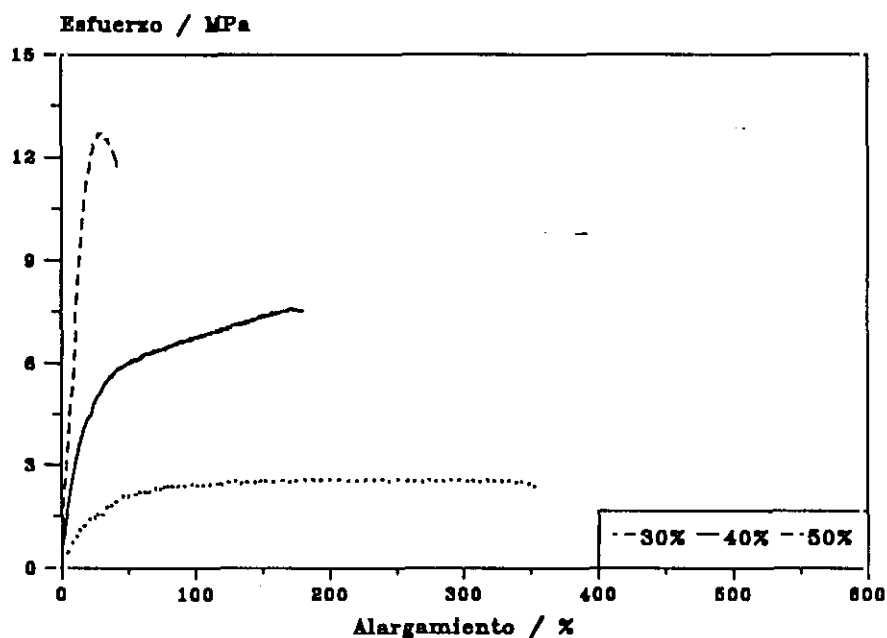


Figura 64. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros de la serie 970 a los 7 días de la síntesis.

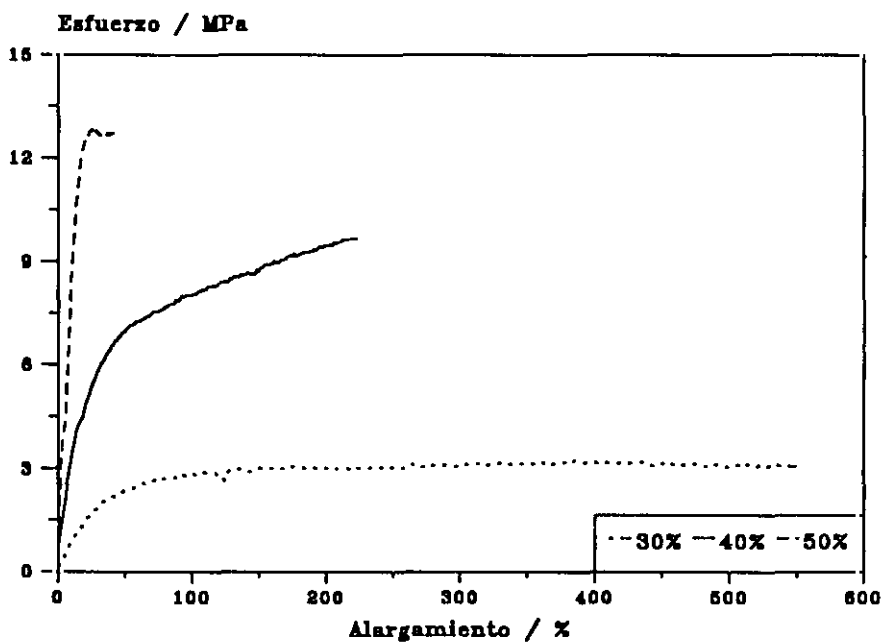


Figura 65. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros de la serie 970 a los 3 meses de la síntesis.

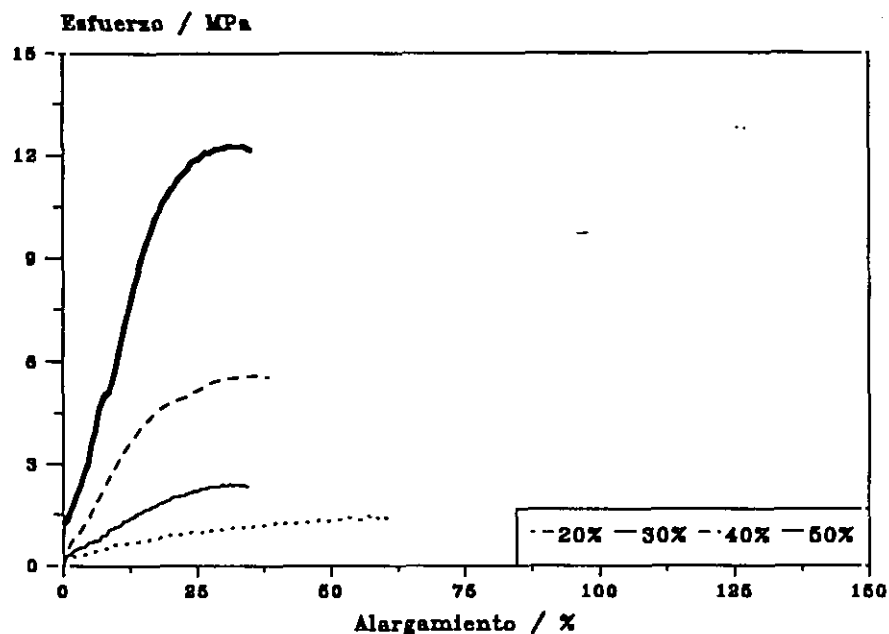


Figura 66. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros de la serie 2260 a los 7 días de la síntesis.

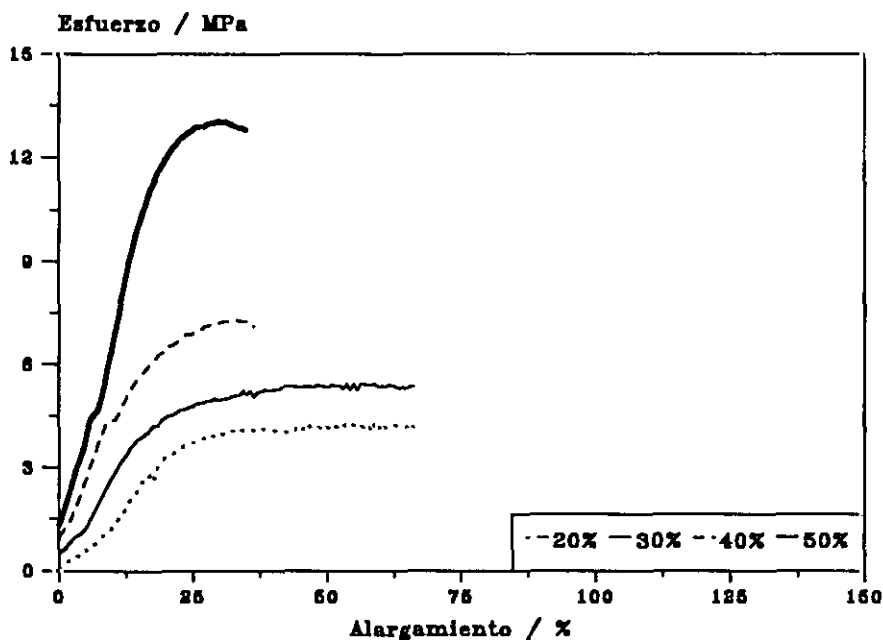


Figura 67. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros de la serie 2260 a los 3 meses de la síntesis.

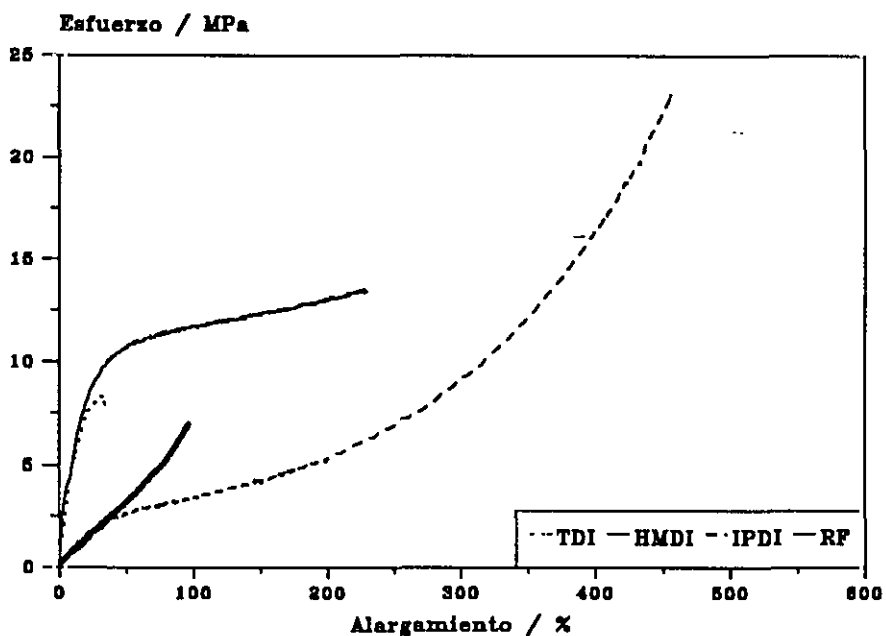


Figura 68. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros con distinto isocianato.

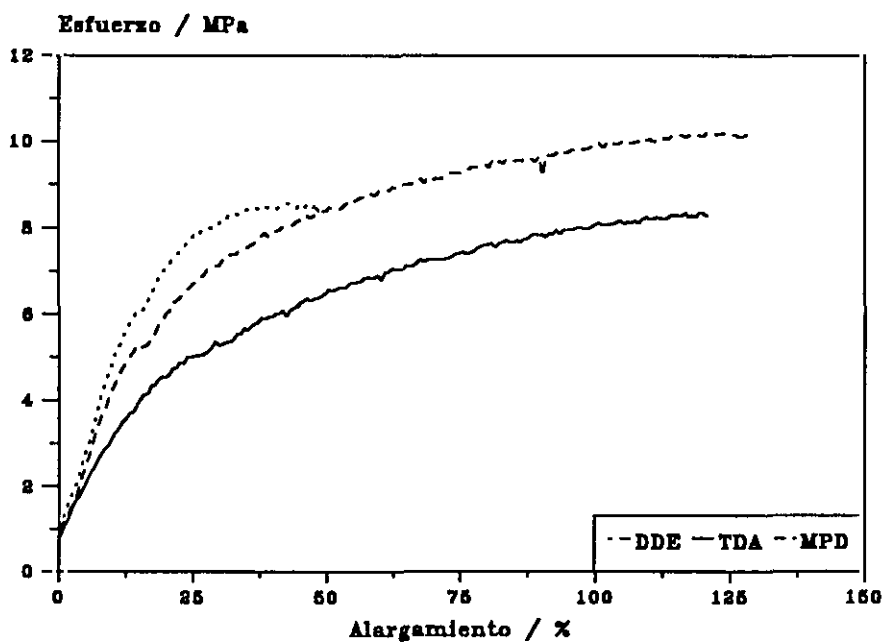


Figura 69. Curvas esfuerzo-deformación de los polímeros con distinto extensor.

---

## 4. CONCLUSIONES

---



Las propiedades demuestran la existencia de una morfología en dos fases que resulta afectada por todas las variables evaluadas. Al variar la longitud del poliéter se produce un nivel significativo de mezcla de segmentos para bajos pesos moleculares de poliéter, llegándose para el peso molecular de 2260 a la casi total separación de microfases. Esta separación se ve influida también por el porcentaje de bloque duro en el material, decreciendo la separación con el aumento del porcentaje. En los isocianatos y los extendedores entran en juego dos factores, la capacidad de ordenamiento de los segmentos duros formados y su incompatibilidad con los segmentos blandos, mejorando la separación cuando mejoran ambas. La capacidad de ordenamiento se ve favorecida por la simetría de los monómeros, y la incompatibilidad por el carácter aromático.

Esta separación condiciona todas las propiedades del polímero. En las propiedades térmicas encontramos que la temperatura de transición vítrea se traslada a temperaturas más altas como consecuencia de la mezcla de fases, y el poliéter cristaliza en mayor proporción como consecuencia de la mayor pureza de la fase blanda. Respecto a la cristalización de poliéter, en los polímeros IPDI y TDA se encuentra un comportamiento anómalo, tras el tratamiento térmico a alta temperatura, con endotermas de cristalización a una temperatura muy superior a la encontrada normalmente en el poliéter. Esto se atribuyó a una superior compatibilidad de los segmentos duros en estos polímeros, que permiten

al segmento blando cristalizar con estos segmentos disueltos. Los segmentos duros formados por monómeros simétricos se piensa que forman segmentos duros cristalinos, llegándose a confirmar únicamente en el polímero HMDI, que presentó endoterma de fusión a alta temperatura, mientras que los segmentos duros formados por monómeros asimétricos forman dominios duros amorfos.

La separación de fases mejoró con el tratamiento térmico, tanto en los polímeros con segmento duro cristalino como en los polímeros con segmentos duros amorfos.

Las propiedades dinámicas muestran que los polímeros con mejor separación de fases tienen un mejor comportamiento, generando una menor cantidad de calor, manifestado por un menor valor de  $\tan \delta$ . La estabilidad dimensional de estos polímeros a alta temperatura resultó en general muy buena, salvo en los polímeros IPDI y TDA en los que se alcanza la temperatura de transición vítrea de los segmentos duros, y el HMDI, en el que se manifestó el inicio de fusión de los segmentos duros.

La estabilidad a la degradación térmica se mantuvo en todos los polímeros hasta muy alta temperatura, siendo la degradación consecuencia de la escisión de los grupos urea, menos estables a la temperatura que los enlaces éter de la fase

blanda. El inicio de degradación se vio muy afectado por el peso molecular final del polímero, iniciándose antes en los polímeros con menor crecimiento de cadenas. La mezcla de segmentos en este caso representó una protección frente a la degradación.

En las propiedades mecánicas la mezcla de segmentos conduce a unos altos alargamientos. El mismo efecto se produce en los polímeros con segmentos duros amorfos y con segmento duro alifático. Los módulos, salvo en los polímeros IPDI y RF, que se comportan como elastómeros blandos, son altos, comparables a las de los polímeros industriales preparados con otras combinaciones de aminas e isocianatos.

La segregación, a pesar del postcurado, mejora con el tiempo, demostrando la naturaleza dinámica del proceso. Incluso en los polímeros más rígidos, de alto contenido de bloque duro, se produjo mejora con el tiempo, con un incremento espectacular en la serie de peso molecular 2260 a bajos contenidos de bloque duro, acompañado de un cambio en la forma de la curva.

Todas las técnicas dieron resultados coincidentes y complementarios, demostrándose la existencia de dos fases, por medida de las propiedades térmicas, dinámicas y mecánicas.

---

## 5. BIBLIOGRAFIA

---

1. Wurtz, A.. *Ann.*, 71, 326. 1849.
2. Edwards, K. N.. "Organic Coatigs: Their Originin and Developments". (Eds. R. B. Seymour y H. F. Mark). Elsevier. 1990.
3. Eisembach, C. D.; Nefzger, H.. "Handbook of Polymer Synthesis, Part A". (Ed. H. Kricheldorf). Marcel Dekker Inc., cap. 12, p. 685. 1992.
4. Redman, R. P.. "Developments in Polyurethane - 1". Applied Science Publishers, cap. 3, p. 33. 1978.
5. Harrop, D. J.. "Developments in Rubber Technology - 3". Applied Science Publishers, cap. 5, p. 145. 1982.
6. Hepburn, C.. "Polyurethane Elastomers". Applied Science Publishers. 1982.
7. Seymour, R. B.. *Revista de Plásticos Modernos*, 413, 763. 1990.
8. French, D. M.. *J. Macromol. Sci., Chem.*, A8, 533. 1974.
9. Ono, K.; Shimada, H.; Nishimuro, T.; Yamashita, S.; Okamoto, S.; Minoura, Y.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 3223. 1977.
10. Camberlin, Y.; Golé, J.; Pascault, J. P.. *Makromol. Chem.*, 180, 2309. 1979.
11. Schneider, N. S.; Matton, R. W.. *Polym. Eng. Sci.*, 19, 1122. 1979.
12. Xu, M.; MacKnight, W. J.; Chen, C. H. Y.; Thomas, E. L.. *Polymer*, 24, 1327. 1983.
13. Cuvé, L.; Pascault, J. P.; Boiteux, G.; Seytre, G.. *Polymer*, 32, 343. 1991.
14. Dequatre, C.; Camberlin, Y.; Pillot, C.; Pascault, J. P.. *Angew. Makromol. Chem.*, 72, 11. 1978.
15. Camberlin, Y.; Golé, J.; Pascault, J. P.. *Angew. Makromol. Chem.*, 95, 67. 1981.

16. Brunette, C. M.; Hsu, S. L.; Rossman, M.; MacKnight, W. J.; Schneider, N. S.. *Polym. Eng. Sci.*, 21, 668. 1981.
17. Rajalingam, P.; Radhakrishnam, G.; Francis, J. D.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1385. 1991.
18. Yu, X.; Nagarajan, M. R.; Li, C.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 24, 2681. 1986.
19. Yilgör, I.; Riffle, J. S.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E.. *Polym. Bull.*, 8, 535. 1982.
20. Yilgör, I.; Riffle, J. S.; Steckle Jr., W. P.; Banthia, A. K.; McGrath, J. E.. *Polym. Prepr.*, 25, 124. 1984.
21. Tyagi, D.; Yilgör, I.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E.. *Polym. Prepr.*, 24, 39. 1983.
22. Harris, R. F.; Joseph, M. D.; Davidson, C.; Deporter, C. D.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 3241. 1991.
23. Tang, S. H.; Meinecke, E. A.; Riffle, J. S.; McGrath, J. E.. *Rubber Chem. Technol.*, 53, 1160. 1980.
24. Shibayama, M.; Suetsugu, M.; Sakurai, S.; Yamamoto, T.; Nomura, S.. *Macromol.*, 24, 6254. 1991.
25. Sivriev, C.; Zabski, L.; Borissov, G.. *Eur. Polym. J.*, 28, 9. 1992.
26. Fire, F. L.. "Combustibility of Plastics". Van Nostrand Reinhold. 1991.
27. Ho, T.; Wynne, K. J.. *Macromol.*, 25, 3521. 1992.
28. Cooper, S. L.; Tobolsky, A. V.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1837. 1966.

29. Bonart, R.. *Polymer*, 20, 1389. 1979.
30. Pechhold, E.; Pruckmayr, G.. *Rubb. Chem. Techn.*, 55, 76. 1982.
31. Leung, L. M.; Koberstein, J. T.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 23, 1883. 1985.
32. Brunette, C. M.; Hsu, S. L.; MacKnight, W. J.; Schneider, N. S.. *Polym. Eng. Sci.*, 21, 163. 1981.
33. Dominguez, R. J. G.. *J. Cell. Plas.*, 20, 433. 1984.
34. Nissen, D.; Markovs, R. A.. *J. Elast. Plast.*, 15, 96. 1983.
35. Pannone, M. C.; Macosko, C. W.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 2409. 1987.
36. Camargo, R. E.; González, V. M.; Macosko, C. W.; Tirrell, M.. *Rubb. Chem. Techn.*, 56, 774. 1983.
37. Ryan, A. J.. *Polymer*, 31, 707. 1990.
38. Grigsby Jr., R. A.; Rice, D. M.. *Proceedings of the SPI-30th Annual Technical/Marketing Conference*, Toronto, Canada, p. 2. 1986.
39. Grigsby Jr., R. A.; Rice, D. M.. *Proceedings of the SPI-33rd Annual Technical/Marketing Conference*, Orlando, Florida, p. 461. 1990.
40. Sanns Jr., F.. *Proceedings of the SPI-33rd Annual Technical/Marketing Conference*, Orlando, Florida, p. 448. 1990.
41. Shama, S. A.; Tortorello, A. J.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 699. 1991.
42. Wilson, D.; George, M. H.. *Polym. Commun.*, 31, 355. 1990.
43. Arnold Jr., C.. *Elast. Plast.*, 6, 238. 1974.
44. Pegoraro, M.; Zanderighi, L.; Penati, A.; Severini, F.; Bianchi, F.; Cao, N.; Sisto, R.; Valentini, C.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 687. 1991.

45. Varma, S.; Ahsan, M. A.; George, M. H.; Barrie, J.. *Polym. Commun.*, 31, 11. 1990.
46. Kotani, T.; Hayashi, S.; Ishihara, H.; Matsui, T.. *J. Macromol. Sci. - Phys.*, B31, 65. 1992.
47. De, S. K.; Bhowmick, A. K.. "Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastics Blends". Ellis-Horwood. 1990.
48. Boretos, J. W.; Pierce, W. S.. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2, 121. 1968.
49. Yamamoto, N.; Yamashita, I.; Tanaka, K.; Hayashi, K.. *Int. Rubber Conf.*, Kyoto, Japan, p. 413. 1985.
50. Coleman, D. L.; Meuzelaar, H. L. C.; Kessler, T. R.; McClennen, W. H.; Richards, J. M.; Gregonis, D. E.. *J. Biomed. Mater. Res.*, 20, 417. 1986.
51. Komatsuzaki, S.; Fukutome, A.; Ohkawa, S.; Yoda, R.. *J Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 50, 309. 1992.
52. Kober, M.; Wesslén, B.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 30, 1061. 1992.
53. Otaigbe, J. U.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1213. 1992.
54. Lee, L. J.; Macosko, C. W. (Univ. de Minnesota). U. S. Patent, 4.189.070. 1979.
55. McIntyre, D. B.; Macosko, C. W. (Univ. de Minnnesota). U. S. Patent, 4.473.531.
56. Lee, L. J.; Macosko, C. W.. *Soc. Plast. Eng. Tech. Pap.*, 24, 151. 1978.
57. Kirkland, C.. *Plast. Technol.*, 32, 83. 1986.
58. "Novel RIM Machines Keep Place With New Materials Developments". *Plast. Technol.*, 32, 21. 1986.



59. Pearson, R. G.. "Specialty Polymers", Blackie, cap. 7, p. 150. 1987.
60. Weber, C.; Schafer, H. (Bayer A. G.). U. S. Patent, 4.218.543. 1980.
61. Weber, C.; Schaffer, H. (Bayer A. G.). H. M. British Patent, 1.534.258. 1978.
62. Dominguez, R. J. G.; Rice, D. M.; Lloyd, R. F. (Texaco Inc.). U. S. Patent, 4.396.729. 1983.
63. Matsuda, H.; Takechi, S.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 28, 1895. 1990.
64. Matsuda, H.; Takechi, S.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 29, 83. 1991.
65. Grigsby Jr., R. A.; Dominguez, R. J. G.. *Proceedings of the SPI-29th Annual Technical/Marketing Conference*, Reno, Nevada, p. 248. 1985.
66. Dominguez, R. J. G.; Rice, D. M.; Grigsby Jr., R. A.. *Proceedings of the FSK/SPI Polyurethane World Congress*, Aachen, RFA, p. 213. 1987.
67. Burns, R.; Rogers, J. K.. *Plast. Technol.*, 34, 71. 1988.
68. Tsubokawa, N.; Sone, Y.. *Int. Rubber Conf.*, Kyoto, Japan, p. 498. 1985.
69. Farrissey, W. J.; Morgan, R. E.; Weaver, J. D.. *Polym. Prepr.*, 32, 157. 1991.
70. "New Auto Headliner System". *Plast. Technol.*, 32, 65. 1986.
71. "New Advances Are On The Way In Structural RIM Materials". *Plast. Technol.*, 32, 24. 1986.
72. Vanderhider, J. A.; Hemphill, J. J.. *Proceedings of the FSK/SPI Polyurethane World Congress*, Aachen, RFA, p. 222. 1987.
73. "RIM. The Process Shows Papid Growth". *Plast. Technol.*, 32, 93. 1986.
74. Melander, W. R.; Nahum, A.; Horváth, C.. *J. Chromatogr.*, 185, 129. 1979.
75. Peebles Jr., L. H.. *Macromol.*, 7, 872. 1974.

76. Peebles Jr., L. H.. *Macromol.*, 9, 58. 1976.
77. Matsui, T.; Kamatani, H.; Arimatsu, Y.; Kaji, A.; Hattori, K.; Suzuki, H.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2443. 1991.
78. Kaji, A.; Arimatsu, Y.; Murano, M.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 30, 287. 1992.
79. Meyer-Stork, S. L.; Höcker, H.; Berndt, H.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1043. 1992.
80. Nawata, T.; Kresta, J. E.; Frisch, K. C.. *J. Cell. Plast.*, 267. 1985.
81. Wang, C. L.; Klempner, D.; Frisch, K. C.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 4337. 1985.
82. Mizuya, J.; Yokozawa, T.; Endo, T.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 29, 1545. 1991.
83. Petrovic, Z. S.; Ferguson, J.. *Prog. Polym. Sci.*, 16, 695. 1991.
84. Arshady, R.; George, M. H.. *Polym. Commun.*, 31, 448. 1990.
85. St. John, N. A.; George, G. A.. *Polymer*, 33, 2679. 1992.
86. Lozano, A. E.. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 1991.
87. Paulmer, R. D. A.; Shah, C. S.; Patni, M. J.; Pandya, M. V.. *J Appl. Polym. Sci.*, 43, 1953. 1991.
88. Klebe, J. F.. *J. Polym. Sci.*, A2, 2673. 1964.
89. Kricheldorf, H. R.; Meier-Haack, J.. *Eur. Polym. J.*, 27, 1039. 1991.
90. Imai, Y.; Oishi, Y.. *Prog. Polym. Sci.*, 14, 173. 1989.
91. Klebe, J. F.. *J. Polym. Sci.*, B2, 1079. 1964.

92. Oishi, Y.; Padmanaban, M.; Kakimoto, M.-A.; Imai, Y.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 30, 1363. 1992.
93. Huggins, M. L.. *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716. 1942.
94. Kraemer, E. D.. *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1200. 1938.
95. Solomon, O. F.; Ciuta, I. Z.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 683. 1962.
96. Khan, H. U.; Bhargava, G. S.. *Polym. Commun.*, 24, 191. 1983.
97. Rudin, A.; Wagner, R. A.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 3361. 1975.
98. Raju, K. V. S. N.; Yaseen, M.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 677. 1992.
99. Chen, Z. S.; Yang, W. P.; Macosko, C. W.. *Rubber Chem. Technol.*, 61, 86. 1988.
100. Paik Sung, C. S.; Smith, T. W.; Hu, C. B.; Sung, N.-H.. *Macromol.*, 12, 538. 1977.
101. Bengtson, B.; Feger, C.; MacKnight, W. J.; Schneider, N. S.. *Polymer*, 26, 895. 1985.
102. Lee, D.; Speckhard, T. A.; Sorensen, A. D.; Cooper, S. L.. *Macromol.*, 19, 2383. 1986.
103. Leung, L. M.; Koberstein, J. T.. *Macromol.*, 19, 706. 1986.
104. Bonart, R.. *J. Macromol. Sci., Phys.*, B10, 345. 1974.
105. Hartmann, B.; Duffy, J. V.; Lee, G. F.; Balizer, E.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1829. 1988.
106. Van Krevelen, D. W.. "Properties of Polymers". Elsevier Scientific Publishers Co.. 1976.

107. Petrik, S.; Hadobas, F.; Simek, L.; Bohdanecky, M.. *Eur. Polym. J.*, 28, 15. 1992.
108. Yokoyama, T.; Furukawa, M.. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 50, 199. 1992.
109. Yao, N.. *Polymer*, 33, 1802. 1992.
110. Camargo, R. E.; Andrews, J. S.; Macosko, C. W.; Wellighoff, S. T.. *Polym. Prepr.*, 25, 294. 1984.
111. Hu, X.; Standford, J. L.; Day, R. J.; Young, R. J.. *Macromol.*, 25, 672. 1992.
112. Hu, C. B.; Ward Jr., R. S.; Schneider, N. S.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2167. 1982.
113. Sreenivasan, K.. *Eur. Polym. J.*, 27, 811. 1991.
114. Paik Sung, C. S.; Hu, C. B.; Wu, C. S.. *Macromol.*, 13, 111. 1980.
115. Idage, S. B.; Idage, B. B.; Vernekar, S.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 30, 513. 1992.
116. Brunette, C. M.; Hsu, S. L.; MacKnight, W. J.. *Macromol.*, 15, 71. 1982.
117. Blackwell, J.; Lee, C. D.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 22, 759. 1984.
118. Borne, L.; Chrone, J.; Hespe, H.; Muller, E. H.; Wolf, K. H.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 22, 163. 1984.
119. Hwang, K. S.; Wu, G.; Lin, S. B.; Cooper, S. L.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 22, 1677. 1984.
120. Bonart, R.; Morbitzer, L.; Hentze, G.. *J. Macromol. Sci.*, B3, 337. 1969.
121. Camargo, R. E.; Macosko, C. W.; Tirrell, M.; Wellighoff, S. T.. *Polymer*, 26,

1145. 1985.
122. Dominguez, R. J. G.. *Polym. Eng. Sci.*, 21, 1210. 1981.
123. Paik Sung, C. S.; Schneider, N. S.. *J. Mater. Sci.*, 13, 1689. 1978.
124. Schneider, N. S.; Desper, C. R.; Illinger, J. L.; King, A. O.; Barr, D.. *J. Macromol. Sci., Phys.*, B11, 527. 1975.
125. Christenson, C. P.; Harthcock, M. A.; Meadows, M. D.; Spell, H. L.; Howard, W. L.; Creswick, M. W.; Guerra, R. E.; Turner, R. B.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 24, 1401. 1986.
126. Camargo, R. E.; Macosko, C. W.; Tirrell, M. V.; Wellinghoff, S. T.. *Polym. Eng. Sci.*, 22, 719. 1982.
127. Clough, S. B.; Schneider, N. S.; King, A. O.. *J. Macromol. Sci., Phys.*, B2, 611. 1968.
128. Bonart, R.; Müller, E. H.. *J. Macromol. Sci., Phys.*, 10, 177. 1974.
129. Nietzsche, S. A.; Hsu, S. L.; Hammond, P. T.; Rubner, M. F.. *Macromol.*, 25, 2391. 1992.
130. Van Bogart, J. W. C.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 21, 65. 1983.
131. Koberstein, J. T.; Stein, R. S.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 21, 1439. 1983.
132. Neumuller, W.; Bonart, R.. *J. Macromol. Sci., Phys.*, B21, 203. 1982.
133. Fox, T. G.; Flory, P. J.. *J. Chem. Phys.*, 21, 581. 1950.
134. Point, J. J.; Damman, P.. *Macromol.*, 25, 1184. 1992.
135. Scheirs, J.; Bigger, S. W.; Delatycki, O.. *Eur. Polym. J.*, 27, 1111. 1991.

136. Scheirs, J.; Bigger, S. W.; Delatycki, O.. *Polymer*, 32, 2014. 1991.
137. Cheng, S. Z. D.; Wunderlich, B.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 24, 577. 1986.
138. Cheng, S. Z. D.; Chen, J.; Barley, J. S.; Zhang, A.; Habenschuss, A.; Zschack, P. R.. *Macromol.*, 25, 1453. 1992.
139. Fox, T. G.; Loshaeck, S. J.. *J. Polym. Sci.*, 15, 371. 1965.
140. Dickinson, L. C.; Morganelli, P.; Chu, C. W.; Petrovic, Z.; MacKnight, W. J.; Chien, J. W. C.. *Macromol.*, 21, 338. 1988.
141. Flory, P. J.. *Discuss. Faraday Soc.*, 49, 7. 1970.
142. Otocka, E. P.; Eirich, F. R.. *J. Polym. Sci.*, A2, 6, 895. 1968.
143. Hwang, K. S. S.; Hemker, D. J.; Cooper, S. L.. *Macromol.*, 17, 307. 1984.
144. Schneider, N. S.; Paik Sung, C. S.. *Polym. Eng. Sci.*, 17, 73. 1977.
145. Painter, P. C.; Graf, J. F.; Coleman, M. M.. *Macromol.*, 24, 5630. 1991.
146. Camberlin, Y.; Pascault, J. P.. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 21, 415. 1983.
147. Fox, T. G.. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123. 1956.
148. Leung, L. M.; Koberstein, J. T.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 23, 1883. 1985.
149. Couchmann, P. R.. *J. Mater. Sci.*, 15, 1680. 1980.
150. Chen, W.-P.; Frisch, K. C.; Kenney, D. J.; Wong, S.-W.; Moore, R.. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A29, 567. 1992.
151. Chen, W.-P.; Kenney, D. J.; Frisch, K. C.; Wong, S.-W.; Moore, R.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 29, 1513. 1991.
152. Schneider, N. S.; Paik Sung, C. S.. *Polym. Eng. Sci.*, 17, 73. 1977.
153. Rustad, N. E.; Krawiec, R. G.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 401. 1974.

154. Dieter, J. W.; Byrne, C. A.. *Polym. Eng. Sci.*, 27, 673. 1987.
155. Li, Y.; Gao, T.; Chu, B.. *Macromol.*, 25, 1737. 1992.
156. Visser, S. A.; Cooper, S. L.. *Polymer*, 33, 920. 1992.
157. Hespe, F.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 2029. 1992.
158. Illers, K. H.. *Kolloid ZZ Polym.*, 250, 426. 1970.
159. Earnest Jr., T. R.; MacKnight, W. J.. *Macromol.*, 2, 540. 1969.
160. Gilbert, M.; Briggs, J. E.; Omana, W.. *Br. Polym. J.*, 11, 81. 1979.
161. Ng, H. N.; Alegrezza, A. E.; Seumour, R. W.; Cooper, S. L.. *Polymer*, 14, 255. 1973.
162. Matthews, K. H.; McLennaghan, A.; Pethrick, R. A.. *Br. Polym. J.*, 19, 165. 1987.
163. Beachell, H. C.; Ngoc Son, C. P.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 2217. 1963.
164. Rapp, N. S.; Ingham, D.. *J. Polym. Sci.*, A2, 689. 1964.
165. Gajewski, V.. *Rubber World*, Septiembre, 15. 1990.
166. Koberstein, J. T.; Gancarz, I.; Klarke, T. C.. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 24, 2489. 1986.